

四苯基卟啉衍生物质子化热力学

胡珍珠 朱志昂^{1,*} 王传忠¹

(湖北师范学院化学系, 黄石 435002)

(¹南开大学化学系, 天津 300071)

用光度法测得六种四苯基卟啉衍生物的表现质子化常数及质子化热力学函数, 并用半经验量子化学计算方法 PM3 计算了卟啉环中两个氮原子(=N-)的净电荷, 探讨了取代基的电子效应及空间效应对质子化常数的影响。

关键词: 卟啉 质子化常数 电子吸收光谱 PM3 热力学
分类号: O642.5

卟啉(PH₂)中心有四个氮原子, 其中两个吡咯型的(=NH)有可能电离出质子形成 PH⁻或 P²⁻离子, 另外两个吡啶型的(=N-), 在酸性介质中能形成质子化的阳离子 PH₃⁺或 PH₄²⁺。卟啉化合物的酸碱性对于卟啉与金属离子配位的能力和速率及生化功能起着十分重要的作用^[1]。因此对其质子化常数的测定和研究已有许多报道^[2,3]。然而对质子化热力学性质研究尚少。本文在前文^[4]的基础上用光度法测定了六种不同取代基的四苯基卟啉衍生物的表现质子化常数, 并采用半经验 PM3 方法在 PIII450 微机上进行了量子化学计算, 探讨了取代基的共轭效应和空间位阻对质子化常数的影响, 从理论上分析和解释了实验结果, 为卟啉类化合物的研究与应用提供了实验数据。

1 实验

1.1 仪器与试剂

日本岛津 UV-2501 型紫外可见分光光度仪。六种四苯基卟啉衍生物(如图1所示)按文献^[5,6]合成, 并经元素分析和光谱确证。冰醋酸、高氯酸、乙酸酐等均为分析纯, 不同浓度的高氯酸冰醋酸标准溶液按文献^[7]配制, 并标定之。

1.2 质子化常数的测定

以冰醋酸为溶剂, 高氯酸为卟啉衍生物的质子化酸, 质子化反应为:



质子化常数和平衡体系中各物质的浓度关系为:

$$\lg K = \lg \frac{[\text{PH}_4^{2+}]}{[\text{PH}_2]} + 2\text{pH} \quad (1)$$

在测定波长范围内 PH₄²⁺ 和 PH₂ 均服从 Lambert-Beer 吸收定律, 则在一定波长下有:

$$\lg K = \lg \frac{A_1 - A}{A - A_2} + 2\text{pH} \quad (2)$$

收稿日期: 2000-08-12。收修改稿日期: 2000-12-18。

湖北省教委基金(No. 97A046), 国家自然科学基金资助课题(No. 29871018)。

* 通讯联系人。

第一作者: 胡珍珠, 女, 45岁, 副教授; 研究方向: 卟啉化学。

式中 A_1, A, A_2 分别为不加酸, 一定酸度时和完全形成 PH_4^{2+} 时的吸光值。实验中保持卟啉浓度不变, 测量吸光值随 $[\text{H}^+]$ 浓度的变化, 以 $\lg(A_1 - A)/(A - A_2)$ 对 pH 作图, 读出 $\lg(A_1 - A)/(A - A_2) = 0$ 时的 pH 值, 即可求得 $\lg K$ 值, 此时的 pH 值是根据加入 HClO_4 的量计算的。

质子化的热力学函数 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 根据 Van't Hoff 方程:

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad (3)$$

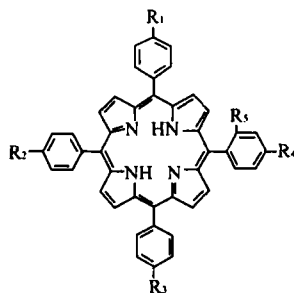
式中 $K^\ominus = K/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})^2$ 为表观质子化常数。以不同温度下的表观质子化常数的对数, 对反应温度的倒数 ($1/T$) 作图, 通过线性回归由直线的斜率和截距求得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

在一定温度下, 配制一系列不同浓度的 HClO_4 和一定浓度卟啉的冰醋酸溶液, 待反应达平衡后测定其吸收光谱。同时在选定的最大吸收峰 (化合物 1、3、4、6 波长为 450nm, 化合物 2、5 为 446nm) 处准确读取吸光值。实验中体系的卟啉浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HClO_4 的浓度范围为 $5 \times 10^{-5} \sim 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电子吸收光谱

按上述实验方法, 测得六种四苯基卟啉衍生物的冰醋酸溶液随 HClO_4 的加入吸收光谱变化。图 2 为化合物 5 的滴定吸收曲线, 其它五种卟啉衍生物的谱图与图 2 类似, 从滴定吸收谱图看, 都有等吸收点, 质子化后其 λ_{max} 除化合物 2 和 5 发生蓝移外, 其余均发生红移。这是因为质子化过程中电荷是从卟啉环向质子转移, 给电子取代基使卟啉环上的电荷密度增加, 正电荷增强了共轭效应, 又进一步增强了取代基的供电能力, 即: 正电荷使取代基效应表现的更加突出。因此, 具有给电子取代基的质子卟啉较相应非质子卟啉的紫外-可见光谱波长发生红移^[3], 而吸电子取代基的质子化卟啉由于卟啉环电荷密度有所降低, 其紫外可见光谱波长发



化合物:

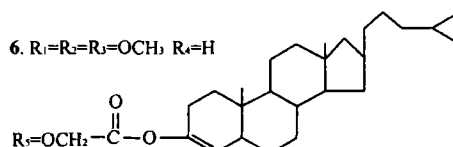
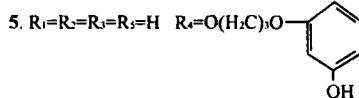
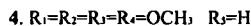
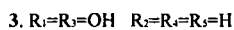
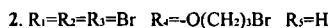
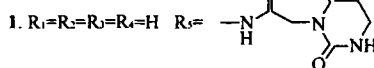


图 1 卟啉分子的结构

Fig. 1 Molecular structure of porphyrin

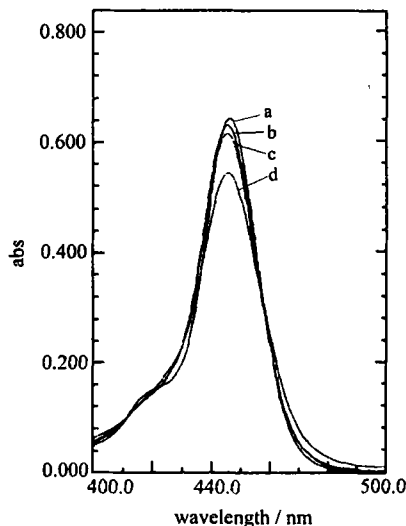


图 2 化合物 5 的滴定吸收曲线

Fig. 2 Titration absorption curves of the compound 5 (a ~ d: The concentration of porphyrin is $5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HClO_4 is $0, 5 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively at 18°C)

生蓝移。

2.2 质子化热力学函数

用光度法分别测得六种卟啉化合物在不同温度下的 $\lg(A_1 - A)/(A - A_2)$ 对 pH 的关系, 表 1 列出了 18℃ 时的 A_1 、 A_2 及线性相关系数, 其它温度下的相关系数均在 0.97 以上。图 3 示出化合物 5 在 23℃ 下的线性关系。由不同温度下的表观质子化常数求得质子化焓、熵的变化值, 列入表 2。由表 2 知, 卟啉化合物的质子化过程为放热反应 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 表明产物比反应物的能量降低了, 其原因是四个吡咯氮原子各连一个氢原子, 分子的大 π 共轭体系使正电荷几乎平均分布在整個大环上, 致使体系比较稳定。随着卟啉分子吡咯氮中净电荷密度的增大 (见表 3), 反应中释放出来的热量也越大, 反应产物的稳定性越大, 由此表明在质子化过程中焓起主导作用。 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 说明质子化过程熵值增加, 其原因是在形成质子卟啉过程中, H^+ 离子溶剂化层中的溶剂分子将被释放出来, 进入到体相溶剂中, 由于溶剂化层中的溶剂分子比体相溶剂中的溶剂分子更有序, 所以质子化过程 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 。

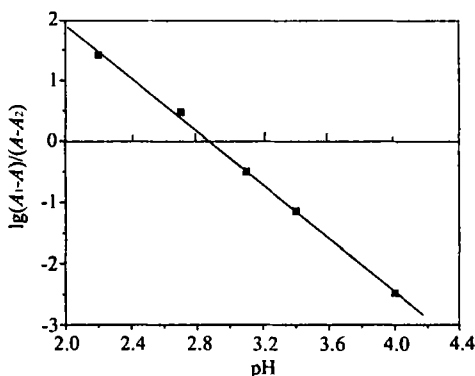


图 3 23℃ 下化合物 5 质子化的 $\lg(A_1 - A)/(A - A_2) \sim \text{pH}$ 关系

Fig. 3 Plot of $\lg(A_1 - A)/(A - A_2) \sim \text{pH}$ of protonation of compound 5 at 23℃

表 1 A_1 、 A_2 及 $\lg(A_1 - A)/(A - A_2) \sim \text{pH}$ 图的线性相关系数

Table 1 A_1 、 A_2 Data and Correlation Coefficient r of Plot $\lg(A_1 - A)/(A - A_2) \sim \text{pH}$

compounds*	1	2	3	4	5	6
A_1	0.885	0.455	1.884	0.417	1.041	1.860
A_2	1.276	0.675	1.776	1.215	0.321	2.071
r	0.985	0.985	0.980	0.997	0.992	0.989

*: see Fig. 1

表 2 卟啉化合物的质子化热力学数据

Table 2 Thermodynamic Data of Protonation Reaction of Porphyrin

compounds*	$\lg K$				$\Delta_r H_m^\ominus$	$\Delta_r S_m^\ominus$
	18℃	23℃	28℃	33℃	$/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
1	6.80	6.76	6.70	6.65	-17.09	71.51
2	6.05	5.96	5.87	5.80	-28.24	18.69
3	6.32	6.25	6.16	6.06	-29.10	21.14
4	7.0	6.91	6.82	6.70	-33.09	20.37
5	5.80	5.73	5.69	5.62	-19.41	44.25
6	5.90	5.83	5.74	5.63	-30.06	9.80

*: see Fig. 1

表 3 卟啉化合物中 N 原子 (=N-) 净电荷

Table 3 Net Charge at N Atom of Porphyrin

compounds*	1	2	3	4	5	6
N	-0.161319	-0.164487	-0.163689	-0.164720	-0.163947	-0.163622
N	-0.156809	-0.163166	-0.164072	-0.166666	-0.163028	-0.164745
ΣN	-0.318128	-0.327653	-0.327760	-0.331388	-0.326975	-0.328367

*: see Fig. 1.

2.3 取代基对质子化常数的影响

实验结果表明:六种卟啉化合物其质子化常数的大小顺序为: $\lg K_{(4)} > \lg K_{(1)} > \lg K_{(3)} > \lg K_{(2)} > \lg K_{(6)} > \lg K_{(5)}$ (脚标中的数字代表化合物), 这是卟啉分子的碱性及空间位阻共同作用的结果。卟啉分子中取代基的电子效应对其碱性有显著影响, 取代基的供电性越强, 卟啉的碱性就越强。由表 2 知, $\lg K_{(4)} > \lg K_{(3)} > \lg K_{(2)}$, 这是因为甲氧基的供电电子效应较羟基强, 且化合物 4 中供电取代基数目也较化合物 3 的多; 而溴在苯环中的吸电子诱导效应大于给电子的共轭效应, 使卟啉的碱性减小, 故 $\lg K_{(3)} > \lg K_{(2)}$ 。这与供电电子效应的取代基使卟啉环中吡咯氮的电子云密度增加, 碱性增强, 及卟啉分子中供电取代基数目越多, 作用程度越强, 越易质子化的结论一致^[5]。

卟啉分子中取代基的空间效应对质子化常数的影响是明显的。比较化合物 1 和 5 的 $\lg K$ 值可以看出, $\lg K_{(1)} > \lg K_{(5)}$, 这是由于化合物 1 的取代基中含有可接受质子的氮原子使得 $\lg K_{(1)}$ 增大。化合物 6 中给电子取代基的数目与化合物 4 基本相同, 且给电子能力相近, 但 $\lg K_6$ 比 $\lg K_4$ 小很多, 原因是化合物 6 中的一苯基邻位取代基很大, 形成了很强的立体位阻。由此可见, 四苯基卟啉衍生物的质子化能力既与其碱性有关, 又与空间效应有关。

2.4 PM3 计算卟啉衍生物分子的净电荷

为了进一步阐明上述实验现象, 我们用半径量子化学计算方法 PM3 计算了上述化合物分子卟啉环中两个氮原子 ($=N-$) 的净电荷列于表 3 中。

由表 3 可以看出: 化合物 4 比化合物 3 分子中两个 N 原子 ($=N-$) 的净电荷增加 0.003628, 因而化合物 4 比 3 的质子化能力强; 除化合物 1、6 以外, 其余各化合物中 N 原子 ($=N-$) 的净电荷之和的变化规律与它们的质子化能力的变化趋势一致。化合物 6 的 ($=N-$) 原子净电荷之和较化合物 3、2、1 的更负, 但化合物 6 的表观质子化常数却比化合物 3、2、1 的小, 原因是其空间位阻大。化合物 1 的 ($=N-$) 原子净电荷密度小, 而 $\lg K$ 值大, 这也表明了化合物 1 中的取代基上氮原子接受了质子, 显然 $\lg K$ 值不能完全说明化合物 1 中吡咯氮接受质子的能力。

参 考 文 献

- [1] Adeyemo A., Hambright P., Williams R. F. X. *Indian J. Chem.*, **1982**, **21A**, 763.
- [2] Smith K. M. *Porphyrins and Metalloporphyrins*, 11, Elsevier Scientific Publishing Co.: Amsterdam, **1975**.
- [3] LUO Ming-Dao, LI Liang-Chao, YAN Xiao-Ci et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Univ.)*, **1993**, **14**(5), 672.
- [4] HU Zhen-Zhu (胡珍珠), HU Zong-Qiu (胡宗球), HUANG Su-Qiu (黄素秋) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1996**, **4**, 325.
- [5] HUANG Su-Qiu (黄素秋), SUN Lu-Min (孙鲁民), ZHONG Qiao (中 乔) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Univ.)*, **1983**, **3**, 381.
- [6] KE Han-Zhong (柯汉忠), HUANG Su-Qiu (黄素秋) et al *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **1993**, **1**, 62.
- [7] SUN Jin (孙 谨), WU Lian-Bao (吴连宝) *Nonaqueous Titration Vol. 1 (非水滴定, 上册)*, Beijing: Science Press, **1983**, p259.

Study on Overall Protonation Constants of Tetraphenylporphyrin Derivatives

HU Zhen-Zhu ZHU Zhi-Ang^{*,1} WANG Chuan-Zhong¹

(*Department of Chemistry, Hubei Normal University, Huangshi 435000*)

(¹*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

The overall protonation constants of six tetraphenylporphyrin derivatives were determined by spectrophotometric methods. The changes of standard molar enthalpy $\Delta_r H_m^\ominus$ and the changes of standard molar entropy $\Delta_r S_m^\ominus$ of the reactions were obtained from the plots of $\ln K^\ominus$ vs $1/T$. The porphyrin molecules were calculated by using semiempirical PM3 method. The influence of electron effect and steric hindrance of substituting group on overall protonation constants was discussed. Experimental data and theoretical discussion showed that the degree of porphyrin protonation depend on electron and steric effect. The values of the protonation constants are increased as increasing donor conjugate effect, while steric hindrance of substituting group reduces the constants.

Keywords: porphyrin apparent protonation constants UV-VIS spectra
PM3 thermodynamics