

甲基取代基对四苯基卟啉与铜显色反应的影响

贾长英^{*1} 唐丽华¹ 张晓娟¹ 李卫华² 孙 巍² 沈 阳¹ 杨晓杰¹

(¹ 沈阳工业大学石油化工学院, 辽阳 111003)

(² 辽阳石油化纤公司金兴化工厂, 辽阳 111003)

摘要: 为探讨甲基取代基对四苯基卟啉(TPPH₂)结构和性质的影响,以四苯基卟啉与铜(II)显色反应为参照,采用条件实验方法,对比研究了四(间甲基)卟啉(TMPPH₂)和四(3,4-二甲苯基)卟啉(TDMPPH₂)与铜 Cu(II)的显色反应,采用摩尔比法和连续变化法测定了配合物组成。结果表明:TMPPH₂和 TDMPPH₂与 Cu(II)的显色配合物最大吸收峰与 TPPCu 的相同;均在 416 nm 处;TPPH₂、TMPPH₂和 TDMPPH₂与 Cu(II)进行显色反应的溶液最佳 pH 值分别是 8、9 和 7,水浴温度 100 ℃,最佳加热时间分别是 20、20 和 25 min;形成配合物的组成分别是 1:1、2:1 和 2:1($n_{\text{卟啉}}:n_{\text{铜}}$);由此可知间甲基和 3,4-二甲苯基取代对四苯基卟啉铜的配合物 B 吸收带(Soret 带)峰位无影响,但对配合物的组成影响明显。

关键词: 卟啉; 铜(II); 显色反应; 配合物; 配位数

中图分类号: O614.121; O641.4; O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0937-05

Influence of Methyl Substitution on Chromogenic Reaction of Copper and Tetraphenylporphyrin

JIA Chang-Ying^{*1} TANG Li-Hua¹ ZHANG Xiao-Juan¹

LI Wei-Hua² SUN Wei² SHEN Yang¹ YANG Xiao-Jie¹

(¹School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang, Liaoning 111003, China)

(²Jinxing Chemical Factory Liaoyang Petrochemical Fiber Company, Liaoyang, Liaoning 111003, China)

Abstract: The chromogenic reaction and composition of copper(II) and tetraphenylporphyrin (TPPH₂), tetra(*m*-methylphenyl)porphyrin (TMPPH₂), and tetra(3,4-dimethylphenyl)porphyrin (TDMPPH₂) complexes were studied through a series of conditional experiments and comparison to explore methyl effects on structure and property of TPPH₂, where the coloration of copper(II) and TPPH₂ was taken for reference, the composition was determined with mole ratio method and continuous variation method. Experimental results show that complexes maximum absorption peaks are all in 416 nm; composition of TPPCu, TMPPCu and TDMPPCu is 1:1, 2:1 and 2:1 ($n_{\text{porphyrin}}:n_{\text{copper}}$) respectively, under optimal chromogenic reaction conditions of solution pH 8, 9 and 7, heating for 20, 20 and 25 min with water bath at 100 ℃. Therefore substitution of meta-methyl and 3,4-dimethyl for tetraphenylporphyrin has no influence on the λ_{max} of B absorption peak (Soret), but it shows significant influence on composition of porphyrin copper complexes.

Key words: porphyrin; copper(II); chromogenic reaction; coordination compound; coordination number

收稿日期:2011-08-28。收修改稿日期:2012-01-08。

辽宁省教育厅 A 类(No.05L289)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jcy2003@163.com

卟啉是带有取代基的卟吩同系物和衍生物的总称,是广泛存在于生物界的一种活性物质,其典型代表是四苯基卟啉(tetraphenylporphyrin,简称TPP或TPPH₂)。在卟啉化合物的合成^[1-3]和应用^[4-7]研究中,因该类化合物具有分子面积大,共轭体系强,能和很多痕量金属离子形成配合物^[8]等特点而被称为“超高灵敏显色剂”。铜是人体必需的一种微量元素,采用四苯基卟啉显色的方法是测定铜的灵敏方法之一^[9-10]。

卟啉显色反应的理论及性能研究^[11-14]指出,卟吩环上的取代基可以通过电子效应和空间位阻效应影响配位中心的电子分布和电子云密度,从而影响卟啉与金属离子的显色反应条件和配合物组成。为此,本文以铜与四苯基卟啉(TPPH₂)的显色反应为参照,对比测定铜与四(间甲基)卟啉(TMPPH₂)和四(3,4-二甲苯基)卟啉(TDMPPH₂)的显色反应,以期探讨甲基取代对四苯基卟啉显色反应的影响,为测定痕量铜提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

试剂:四苯基卟啉(TPPH₂)、四(间甲基)卟啉(TMPPH₂)和四(3,4-二甲苯基)卟啉(TDMPPH₂)(自制);*N,N*-二甲基甲酰胺(NMF)、硫酸铜、氢氧化钠、盐酸、冰乙酸和吐温-80均为分析纯;二次蒸馏水。

仪器:UV-2600型紫外可见分光光度计(DMF为溶剂)、BT124S型电子分析天平(精度0.1 mg)和HH-2型数显恒温水浴锅。

1.2 溶液及配制

铜标准溶液:准确称取3.901 g五水硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)溶于水中,定量转移到1 000 mL容量瓶中,定容到刻度,制得质量浓度为1 mg·mL⁻¹的铜离子标准溶液,显色反应时稀释成1 μg·mL⁻¹。

卟啉试剂溶液:分别准确称取0.002 g烘干至恒重的TPPH₂、TMPPH₂和TDMPPH₂,用DMF溶解并定量转移到100 mL容量瓶中,定容至刻度,制得质量浓度为2×10⁻⁵ g·mL⁻¹的TPPH₂、TMPPH₂和TDMPPH₂卟啉试剂溶液。

NaOH溶液:0.5%;盐酸溶液:1:1(V/V);吐温-80溶液:1%。

1.3 显色及测定

1.3.1 显色测定原理

卟啉化合物的卟吩母核是由4个吡咯环和4

个次甲基桥联而成的大π共轭体系,形成有一定空间位置和配位能力的配位环境,该环境的几何构型受其取代基影响;当配位原子与金属离子结合可形成颜色加深的配合物而显色。

本实验中卟啉与金属铜配位前后的最大吸收峰位差只有2 nm,为减少剩余卟啉对卟啉金属配合物测定的干扰,依据卟啉质子化理论^[10],采用加酸使卟啉质子化的方法增加对比度。酸性条件下,卟啉试剂H₂P以卟啉二酸H₄P²⁺形式存在。

卟啉试剂与金属离子的显色反应及测定过程可用以下简式表示。



式中的M²⁺:金属离子;H₂P:卟啉试剂;MP:卟啉金属配合物;H₄P²⁺:卟啉二酸。

1.3.2 显色测定操作

在数支经容量校正的10 mL比色管中,依次加入一定量铜标准溶液、TW-80溶液、卟啉试剂溶液和适量pH调节剂(0.5% NaOH溶液或冰乙酸溶液)。振荡、混匀,沸水浴加热一定时间,流水冷却至室温,加入2 mL 1:1(V/V)盐酸,用二次蒸馏水稀释至10 mL,混合均匀,以相应试剂空白作参比,用1 cm比色皿测定吸光度,进行条件选择。

2 结果与讨论

2.1 配合物测定波长的确定

采用1.3.2的方法,分别测定四苯基卟啉(TPPH₂)、四(间甲基)卟啉(TMPPH₂)和四(3,4-二甲苯基)卟啉(TDMPPH₂)与Cu显色前后及酸化后的吸收光谱图,见图1a、b和c。

比较图1a、b和c可知,四苯基卟啉(TPPH₂)、四(间甲基)卟啉(TMPPH₂)和四(3,4-二甲苯基)卟啉(TDMPPH₂)与Cu(II)显色前最大吸收波长均为418 nm,与Cu(II)显色后的最大吸收波长则均为416 nm;且显色后416 nm的吸收增强,500~700 nm范围内的吸收峰数目减少;而酸化后TPPH₂、TMPPH₂和TDMPPH₂分别红移至438、444和446 nm。

因此,该3种卟啉试剂与Cu(II)的显色反应条件选择中,均采用在416 nm进行吸光度测定。

图1结果说明四苯基卟啉发生间甲基和3,4-二甲基取代对其配位能级影响不大;而间甲基和3,4-二甲基取代却对四苯基卟啉的质子化结构影响明显,使其电子云密度增大、能级差变小;且3,4-二

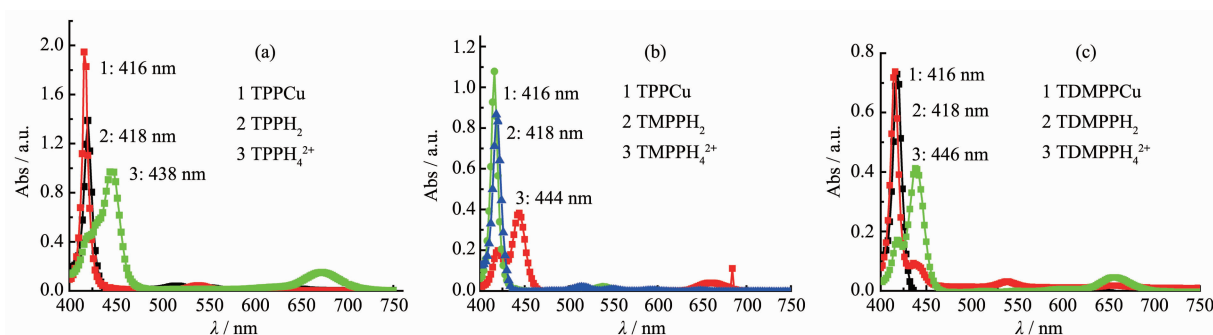


图1 (a) TPPH₂与TPPCu和TPPH₄²⁺; (b) TMPPH₂与TMPPCu和TMPPH₄²⁺; (c) TDMPPH₂与TDMPPCu和TDMPPH₄²⁺的吸收光谱

Fig.1 Spectra of (a) TPPH₂, TPPCu and TPPH₄²⁺; (b) TMPPH₂, TMPPCu and TMPPH₄²⁺; (c) TDMPPH₂, TDMPPCu and TDMPPH₄²⁺

甲基供电子效应略大于其空间位阻效应^[15]。

2.2 溶液 pH 值对显色反应的影响

溶液 pH 值因影响卟啉试剂的卟吩母核 N 上 H 数目而影响配位环境及其与金属离子的显色反应。在不同 pH 值条件下,四苯基卟啉(TPPH₂)、四(间甲苯基)卟啉(TMPPH₂)和四(3,4-二甲苯基)卟啉(TDMPPH₂)与 Cu(II)的显色反应见图 2。

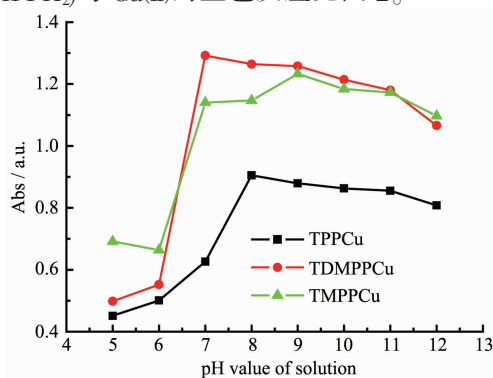


图2 溶液 pH 值对显色反应的影响

Fig.2 Effect of pH on chromogenic reaction

由图 2 可知,TPPH₂ 在 pH 为 6~12 可与 Cu(II) 发生显色,但在 pH=8 时吸光度最大;TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 在 pH 6~12 时显色反应明显;但 TMPPH₂ 在 pH=9 效果最好,而 TDMPPH₂ 则在 pH=7 时显色效果最佳。所以,TPPH₂、TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 发生显色反应的溶液最佳 pH 值分别是 8、9 和 7。

图 2 实验结果可以看出,酸性条件下(pH<7)显色反应缓慢,这是由于酸性条件下卟吩母核 N 上 H 与溶液中质子发生快速交换作用,形成不易与金属离子显色的配位环境,因而显色反应较难进行。四苯基卟啉 (TPPH₂) 发生间甲基取代,形成 TMPPH₂ 后,由于甲基的供电子效应,使其卟吩母核 N 上 H

不易离去,因而需要稍强的碱性条件(pH=9);发生 3,4-二甲基取代,形成 TDMPPH₂ 时,由于空间位阻削弱其供电子效应的影响,使其卟吩母核的 N 上 H 易于离去,因而不需要溶液呈碱性条件(pH=7)。

2.3 水浴温度对显色反应的影响

反应温度影响显色反应的进行。实验中发现,低于 60 ℃时显色反应缓慢;受卟啉试剂溶解性及溶剂沸点限制,本实验中主要考察了 60~100 ℃的水浴温度对显色反应的影响,实验结果见图 3。

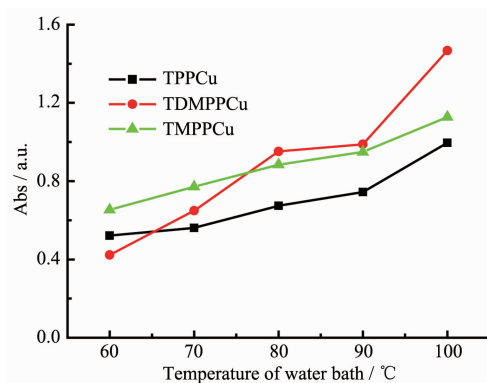


图3 水浴温度对显色反应的影响

Fig.3 Effect of water bath temperature on coloration

由图 3 可知,在 100 ℃时,TPPCu、TMPPCu 和 TDMPPCu 的吸光度最大,因此 TPPH₂、TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 显色的最佳水浴温度均选择 100 ℃。

由图 3 可知,TPPH₂ 与 Cu(II) 的显色在低于 90 ℃时很慢,高于 90 ℃时反应显著;与 TPPH₂ 相比,TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 的显色则较易进行。由此可知,随甲基和二甲基的取代,供电子效应增加,卟吩母核配位中心电子云密度最大,能级降低,使配位显色反应易于进行。

2.4 加热时间对显色反应的影响

加热时间的长短决定显色反应进行的程度,加热时间对 TPPH₂、TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 的显色反应影响结果见图 4。

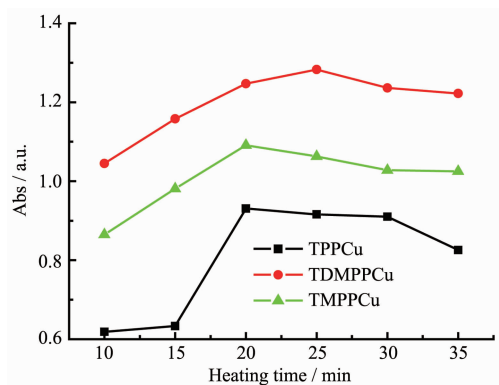


图 4 加热时间对显色反应的影响

Fig.4 Effect of heating time on chromogenic reaction

由图 4 可知,随着反应时间的增加,吸光度出现最大值;在 20 min 时,TPPH₂ 和 TMPPH₂ 与 Cu(II) 的显色反应趋于完全,而 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 的显色则在 25 min 时反应趋于完全。

所以 TPPH₂、TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 的显色反应最佳时间分别是 20、20 和 25 min。

因此,TPPH₂、TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 显色反应的测定波长是 416 nm;溶液最佳 pH 值分别是 8、9 和 7;在 100 °C 的水浴温度下分别加热 20、20 和 25 min。按此条件进行 3 种卟啉金属配合物的配位数测定。

2.5 配合物的组成测定

采用摩尔比法和连续变化法,测定 3 种卟啉试剂与 Cu(II) 显色所形成配合物的配位数(CN: coordination number),以确定相应卟啉金属配合物的组成^[16]。

该法固定金属离子的浓度 C_{Cu} , 而连续改变卟啉试剂配位体 L 的加入量,并测定其对应显色反应溶液的吸光度;以吸光度 A 为纵坐标, C_L/C_{Cu} 横坐标作图;图中曲线拐点对应的横坐标 C_L/C_{Cu} 即为卟啉试剂配位体 L 与金属 Cu(II) 的配位数。

TPPH₂、TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 的配合物组成实验结果见图 5。

由图 5 可知,TPPH₂、TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 形成配合物的组成分别是

$$n_{TPPH_2}:n_{Cu}=1:1; n_{TMPPH_2}:n_{Cu}=2:1; n_{TDMPPH_2}:n_{Cu}=2:1。$$

由此可知,四苯基卟啉(TPPH₂)发生甲基取代,

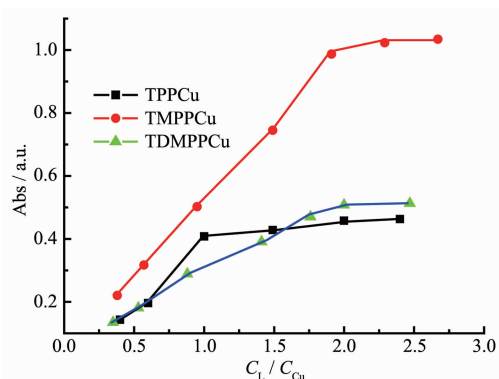


图 5 TPPH₂、TMPPH₂ 和 TDMPPH₂ 与 Cu(II) 配合物组成

Fig.5 Composition of TPPCu, TMPPCu and TDMPPCu

形成四(间甲基)卟啉(TMPPH₂)和四(3,4-二甲苯基)卟啉(TDMPPH₂)后对其与 Cu(II) 显色配合物的组成有影响;由取代前的配位组成 1:1 变成 2:1。所以甲基取代对四苯基卟啉与 Cu(II) 的配位组成有影响。

3 结 论

间甲基和 3,4-二甲基取代对四苯基卟啉铜(II) 金属配合物的 B 吸收带(Soret 带)无明显影响;但对卟啉的质子化结构及其配合物的组成影响明显;使质子化结构的能级降低 (TPPH₄²⁺、TMPPH₄²⁺ 和 TDMPPH₄²⁺ 分别在 438、444 和 446 nm 出现最大吸收);卟啉铜配合物组成发生改变:由 1:1(TPPCu)变成 2:1 和 2:1(TMPPCu 和 TDMPPCu)($n_L:n_{Cu}$)。

参考文献:

- [1] TANG Li-Hua(唐丽华), ZHANG Xiao-Juan(张晓娟), JIA Chang-Ying(贾长英), et al. *Journal of Shenyang University of Technology (Shenyang Gongye Daxue Xuebao)*, **2010**, *32* (1):60-64
- [2] CHEN Nian-You(陈年友), ZHAO Shen-Fang(赵胜芳), LIAO Xue-Hong(廖学红), et al. *Journal of Wuhan University: Natural Science Edition (Wuhan Daxue Xuebao: Ligongban)*, **2004**, *50*(2):169-172
- [3] LIU Yan-Hong(刘雁红). *Journal of Tianjin University of Light Industry (Tianjin Qinggongye Xueyuan Xuebao)*, **2003**, *18*(2):23-25
- [4] XIE Juan(谢娟), WEI Yu(魏雨), LI Yan-Ting(李艳廷), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress (Huagong Jinzhan)*, **2009**, *28*(3):406-411
- [5] Haber J, Matachowski L, Pamin K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Volume*, **2000**, *162*(1/2):105-109
- [6] Tangestaninejad S, Moghadam M, Mirkhani V, et al. *J. Iran.*

- Chem. Soc.*, **2010**,**7**(3):663-672
- [7] JI Hai-Wei (冀海伟), LIU Dao-Jie (刘道杰). *Chemical Reagents(Huaxue Shiji)*, **2005**,**27**(2):83-87
- [8] LEI Ya-Chun (雷亚春), ZHANG Yong (张勇), LIU Dian-Sheng (刘滇生), et al. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(Guangpu Shiyanshi)*, **2003**,**20**(4):479-485
- [9] ZHAI Qing-Zhou (翟庆洲), FAN Zhi (范智). *Metallurgical Analysis(Yejin Fenxi)*, **2003**,**23**(6):24-32
- [10] ZHOU Lian-Wen (周连文), CHEN Yu-Ting (陈玉婷), LI Xin-Min (李新民) et al. *Journal of Dezhou University(Dezhou Xueyuan Xuebao)*, **2003**,**19**(2):62-64
- [11] MA Si-Yu (马思渝), YUE Qin-Jiao (岳亲姣), LI Zong-He (李宗和). *Science in China, Series B (Zhongguo Kexue, B)*, **2000**,**30**(2):103-109
- [12] WANG YA-Jun (王亚军), LU Lin-Zhong (陆林忠), ZHANG Jian-Mei (张建梅), et al. *Journal of Huzhou Teachers College (Huzhou Shifan Xueyuan Xuebao)*, **2002**,**24**(6):29-37
- [13] LI Ye (李晔). *Chinese Science Bulletin (Kexue Tongbao)*, **2008**,**53**(21):2576-2580
- [14] WU Ji-Kui (吴继魁), WANG Lin-Sheng (王麟生). *Journal of Shanghai Fisheries University (Shanghai Shuichan Daxue Xuebao)*, **2007**,**16**(5):466-469
- [15] ZHANG Hui-Juan (张惠娟), FENG Juan (冯娟), SUN Zhao-Yong (孙照勇), et al. *Chemical Journal of Chinese University(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(11):2069-2072
- [16] YANG Ben-Wu (杨本武), JI You-Xin (姬有新). *Journal of Xinyang Teachers College: Natural Science Edition(Xinyang Shifan Xueyuan Xuebao: Ziran Kexueban)*, **1993**,**6**(3):299-302