

fac-mer-[Co(β -ala)₃]的异构化反应动力学

俞鼎琼* 徐志固

(厦门大学化学系)

[Co(β -ala)₃]有经式(mer-)和面式(fac-)两种几何异构体。它们的合成、分离、表征和拆分已有人作过研究^[1-4]，但在溶液中的异构化反应动力学未被研究过。本文的目的是研究这两几何异构体在不同介质中的相互转化的动力学，并根据所得结果来探讨 fac-、mer-[Co(β -ala)₃]的合成条件。

实 验 部 分

1. fac-、mer-[Co(β -ala)₃]的合成和分离 [Co(β -ala)₃]是按文献^[1]合成的。将反应后的混合物过滤除去暗褐色沉淀后，将它移到装有Na⁺型SP-Sephadex的柱上(3cm×40cm)。用水淋洗，反应产物被分为五个带，先后为紫红色带(组成未鉴定)、紫色带(mer-异构体)、红色带(fac-异构体)、浅红色带(未鉴定)和留在柱顶上的棕色带。分别收集含mer-异构体和fac-异构体的流出液，并在旋转蒸发器上于40℃下减压蒸发至干，然后用少量二次蒸馏水溶解固体，转移至称量瓶，再置于真空干燥器内干燥得针状结晶。mer-、fac-异构体为紫色的mer-[Co(β -ala)₃]和红色的fac-[Co(β -ala)₃]·3H₂O晶体。

2. 实验方法 (i) 色谱分离法 取含一定量(一般为20mg)的fac-[Co(β -ala)₃]或mer-[Co(β -ala)₃]在不同介质的溶液2.5ml放入磨口试管内，将试管置于设定温度的恒温槽内一定时间后，取出试管放到冰水中淬冷，然后将反应液移至Na⁺型SP-Sephadex柱上(1.8cm×35cm)，用水淋洗分离反应产物，分别收集产物中的mer-、fac-异构体流出液，再用分光光度计测量其吸光度，计算反应产物中mer-、fac-异构体的含量。

(ii) 分光光度法 反应物浓度的减小或产物浓度的增大用分光光度法监测。溶液吸光度用岛津UV-240分光光度计在534nm下测量，反应温度用TB-80型恒温装置循环水通过样品池控制，其精确度为±0.05℃。由于任意时刻的吸光度

$$D = D_f + D_m = \epsilon_f c_f l + \epsilon_m c_m l$$

式中 c_f 和 c_m 、 D_f 和 D_m 及 ϵ_f 和 ϵ_m 分别为fac-和mer-异构体的浓度、吸光度和吸光系数。由于反应物总浓度 c_0 为 c_f 和 c_m 之和，则

$$D = \epsilon_f c_f l + \epsilon_m (c_0 - c_f) l = (\epsilon_f - \epsilon_m) c_f l + \epsilon_m c_0 l$$

当 $l = 1\text{cm}$ 时，则 $c_f = (D - \epsilon_m c_0) / (\epsilon_f - \epsilon_m)$ 。

根据 $c_f \sim t, \ln(c_0/c_f) \sim t$ 求该温度下的异构化反应速率 v 和速率常数 k , 再由 $\ln v \sim \ln c_0^0$ 求对反应物的级数。 c_0^0 为 fac-异构体的初始浓度。最后由不同温度的 k 求算活化能。

结果与讨论

(一) 色谱分离法研究 fac-, mer- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ 异构化反应的条件为: 反应物始量均为 20,00mg/2.5ml, 酸性介质为 $[\text{HCl}] = 1.56 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果示于表 1 和表 2。表中 ω_{fac} 和 ω_{mer} 分别表示反应后体系中 fac- 和 mer-异构体的含量。表 1 表明, fac- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ 中性溶液在 50°C 下经 4 小时仍不发生异构化, 升高温度 ($>90^\circ\text{C}$) 后, 在中性或酸性介质中它都发生明显的异构化反应得到 mer- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ 。但在中性溶液中它还显著水解得到棕褐色混浊物。在酸性介质中 fac- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ 虽不水解生成棕褐色混浊物, 但在 90°C 下却生成少量红色物种牢固地吸附在 SP-Sephadex 柱顶上, 且其含量随温度和异构化时间的增加而明显增大, 它可能是质子化的络阳离子 fac- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_2(\beta\text{-alaH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ 。在碱性介质中, fac- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ 很快水解为 $\text{C}_0(\text{III})$ 的氢氧化物或氧化物沉淀, 故未作色谱分离和测定。

表1 fac- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ 异构化为 mer- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ 的实验结果

Table 1 The experimental results of isomerization of fac- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ to mer- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$

| neutral medium | | | | acidic medium | | | |
|--------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| $T/^\circ\text{C}$ | t/min | W_{fac}/mg | W_{mer}/mg | $T/^\circ\text{C}$ | t/min | W_{fac}/mg | W_{mer}/mg |
| 50 | 240 | 19.9 | 0 | 50 | 60 | 10.5 | 7.95 |
| 75 | 150 | 12.3 | 7.01 | 90 | 60 | 9.07 | 9.11 |
| | 20 | 10.6 | 6.18 | | | | |
| | 30 | 6.75 | 9.57 | | | | |
| 100 | 60 | 0.57 | 8.72 | 100 | 120 | 2.53 | 6.68 |
| | 90 | 0.44 | 7.09 | 180 | 1.23 | 5.71 | |
| | 120 | 0.32 | 6.11 | 240 | 0.63 | 5.79 | |

表2 mer- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ 异构化为 fac- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ 的实验结果

Table 2 The experimental results of isomerization of mer- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$ to fac- $[\text{C}_0(\beta\text{-ala})_3]$

| neutral medium | | | | acidic medium | | | |
|--------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| $T/^\circ\text{C}$ | t/min | W_{fac}/mg | W_{mer}/mg | $T/^\circ\text{C}$ | t/min | W_{fac}/mg | W_{mer}/mg |
| 50 | 240 | 0 | 19.9 | 90 | 60 | 0.58 | 16.5 |
| | | | | | 90 | 0.54 | 16.5 |
| 75 | 150 | 0.46 | 14.40 | 120 | 0.56 | 15.9 | |
| 88 | 180 | 0.59 | 8.40 | 150 | 0.54 | 15.5 | |
| 100 | 60 | 0.86 | 8.87 | 100 | 60 | 0.85 | 9.93 |
| | 120 | 0.77 | 5.13 | 90 | 0.99 | 9.29 | |
| | 240 | 0.71 | 5.05 | 120 | 0.51 | 0.80 | |

表2的结果表明, 50℃下 mer-[Co(β-ala)₃]经4小时也不发生异构化。升高温度 mer-[Co(β-ala)₃]的水解变得很快, 生成棕褐色沉淀和极少量 fac-[Co(β-ala)₃]。在酸性介质中异构化一小时后就有少量 mer-[Co(β-ala)₃] 转化为 fac-[Co(β-ala)₃], 延长异构化时间, fac-[Co(β-ala)₃]的含量基本上不增大。同时发生在Na⁺型SP-Sephadex柱顶上吸附有紫色物种, 我们推测它可能是质子化络阳离子 mer-[Co(β-ala)₂(β-alaH)(H₂O)]⁺。

(二) fac-[Co(β-ala)₃]溶液的异构化反应动力学

分光光度法测定 fac-[Co(β-ala)₃]在不同介质中的异构化反应速率 v , 速率常数 k_i 与其初始浓度的关系结果示于图1。图1表明, 在中性、碱性或酸性介质中, 反应速率 v 对[fac-Co(β-ala)₃]都是一级关系, 因此

$$v = k[\text{fac-}][\text{OH}^-]^n = k_i[\text{fac-}] \quad k_i = k[\text{OH}^-]^n$$

若 $\ln k_i \sim \ln c_{\text{OH}^-}$ 图的直线斜率为1, 则 v 对 $[\text{OH}^-]$ 为一级关系。

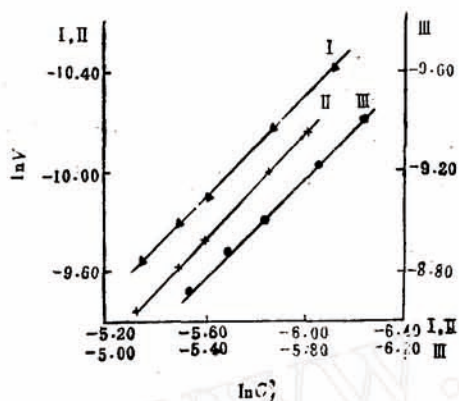


图1 90℃下在中性(I)、碱性(II)和酸性(III)介质中的 $\ln v \sim \ln c_0^f$ 图

Fig.1 The plots of isomerization rate $\ln v$ against $\ln c_0^f$ in neutral (I), basic (II) and acidic (III) media at 90°C

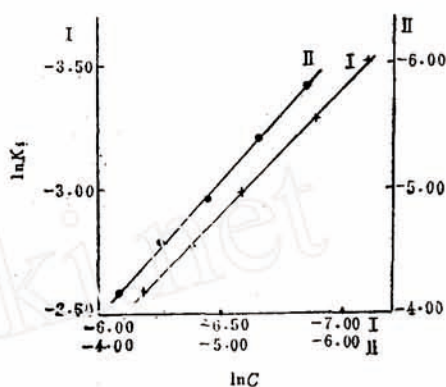


图2 $\ln k_i \sim \ln c_{\text{OH}^-}$ 及 $\ln c_{\text{HClO}_4}$ 关系图
Fig.2 The plots of $\ln k_i$ against $\ln c_{\text{OH}^-}$, $\ln c_{\text{HClO}_4}$.

(I— $\ln c_{\text{OH}^-}$, II— $\ln c_{\text{HClO}_4}$)

$\ln k_i \sim \ln c_{\text{OH}^-}$ 及 $\ln c_{\text{HClO}_4}$ 的实验结果示于图2。其实验条件为: 在碱性介质中, $c_{\text{fac}}^0 = 3.529 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, 反应温度85℃; 在酸性介质中, $c_{\text{fac}}^0 = 4.350 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, 反应温度为90.0℃。图2的两条直线表明, v 对 $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{HClO}_4]$ 均为一级关系。

异构化反应速率常数 k 与温度关系的结果示于表3。由 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图可求出, fac-[Co(β-ala)₃]在中性、碱性、HCl和HClO₄酸介质中的异构化反应活化能分别为194.2, 103.1, 134.1和113.8 kJ mol⁻¹。这说明碱和酸对 fac-[Co(β-ala)₃]的异构化反应都有明显的促进作用。碱的促进作用支持异构化可能通过DCB(共轭碱离解)机理实现的想法。

(三) 关于mer-[Co(β-ala)₃]的异构化反应

由色谱分离法的结果已知, mer-[Co(β-ala)₃]异构化为 fac-[Co(β-ala)₃]是比较困难的, 而用分光光度法求出的mer-[Co(β-ala)₃]在中性介质的异构化活化能约为300 kJ mol⁻¹也证实了这一点。在较高温度(>90℃)的中性及碱性介质中mer-[Co(β-ala)₃]很快水解生成暗褐色沉淀。在酸性介质中, mer-[Co(β-ala)₃]虽不发生水解反应, 但异构化速度仍然很慢, 生成的 fac-[Co(β-ala)₃]量很少, 故很难用分光光度法准确测量异构化反应速度。

表3 不同温度下的速率常数 k
Table 3 Rate constants k at different temperatures

| $T/^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.05^{\circ}\text{C}$) | rate constant, k/min^{-1} | | | |
|--|------------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| | in neutral medium | in basic medium | in acidic HCl medium | in acidic HClO_4 medium |
| 80.00 | 0.00327 | 22.2 | 0.965 | 0.341 |
| 85.00 | 0.00818 | 36.9 | 1.93 | 0.578 |
| 90.00 | 0.0195 | 57.3 | 3.43 | 0.987 |
| 95.00 | 0.0494 | 94.4 | 6.35 | 1.66 |
| $c_{\text{fac}}^0, \text{mol L}^{-1}$ | 4.766×10^{-3} | 4.325×10^{-3} | 4.730×10^{-3} | 4.350×10^{-3} |
| $[\text{OH}^-], \text{mol L}^{-1}$ | — | 4.035×10^{-4} | — | — |
| $[\text{HClO}], \text{mol L}^{-1}$ | — | — | 1.56×10^{-2} | — |
| $[\text{HClO}_4], \text{mol L}^{-1}$ | — | — | — | 1.56×10^{-2} |

(四) 从前面所得结果可知, 若要在合成 $\text{Co}(\beta\text{-ala})_3$ 时得到较多量的 *fac*-异构体, 反应温度不宜超过 80°C , 高于 80°C , *fac*- $[\text{Co}[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ 容易异构为 *mer*- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ 和发生水解反应; 反应时间不宜太长, 碱浓度也不能太大, 否则会发生明显碱水解。

参 考 文 献

- [1] Celap, M.B. et al., *Inorg. Chem.*, 1967, 2, 2563.
 [2] Yoneda, H. and Yoshizawa, T., *Chem. Lett.*, 1970, 707.
 [3] Yamazaki, S. and Yoneda, H., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1979, 15, 195.
 [4] 周朝晖、徐志国, 厦门大学学报 (自然科学版) 1987, 26(4), 462.

KINETICS OF ISOMERIZATION REACTIONS OF *fac*-AND *mer*- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ IN SOLUTIONS

Yu Dingqiong* Xu Zhigu

(Department of Chemistry, Xiamen University)

ABSTRACT

The isomerization products of *fac*- and *mer*- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ in neutral and acidic media were separated with Na^+ -type SP-Sephaex C-25 column and determined by spectrophotometry. At high temperatures ($>90^{\circ}\text{C}$) the *fac*-isomer readily isomerizes to *mer*- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ and simultaneously hydrolyzes to yield a brown slurry in

neutral solution. However, in acidic solution hydrolysis does not occur, the products are mer-isomer and a small amount of red complex cation, which is strongly adsorbed at the top of SP-Sephadex column and would probably be the fac- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_2(\beta\text{-alaH})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

At 90°C the mer- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ is hydrolyzed rapidly to yield a brown precipitate in neutral solution and isomerizes in small amount to fac-isomer. In acidic solution the mer-isomer isomerizes slightly to fac-isomer, and at the top of SP-Sephadex column, a violet complex cation which would probably be mer- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_2(\beta\text{-alaH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ is observed.

The kinetic parameters of isomerization of fac- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ in neutral, basic and acidic solutions have been determined with spectrophotometric method at 534nm. The results obtained indicate that reaction rates ν with respect to fac- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ in neutral, basic and acidic media are all in first order, and under constant initial concentration of fac- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ the reaction rates ν with respect to $[\text{OH}^-]$ and to $[\text{HClO}_4]$ are both in first order. The rate constants of isomerization of fac- $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]$ in neutral, $[\text{OH}^-] = 4.04 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 1.56 \times 10^{-2} \text{mol L}^{-1}$ and $[\text{HClO}_4] = 1.56 \times 10^{-2} \text{mol L}^{-1}$ media at 90°C are 0.0195, 57.3, 3.43 and 0.978 min^{-1} while the activation energies are 194.2, 163.1, 134.1 and 113.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively.