

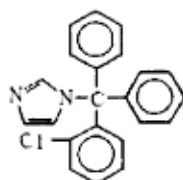
锌卟啉与咪唑类配体配位反应的热力学研究

陈红卫 朱志昂* 阮文娟 张智慧 陈正华 陈荣悌
(南开大学化学系, 天津 300071)

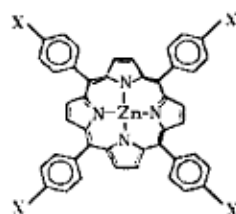
关键词: 对取代四苯基卟啉锌, 取代咪唑, 紫外-可见光谱, 配位反应, 平衡常数

自从以卟啉及其类似物为研究对象的卟啉化学诞生以来, 一直是化学研究的热点之一. 由于锌卟啉中心离子简单的电子构型和单一的氧化态, 使它成为卟啉研究中重要的研究对象. 例如, 在金属卟啉光谱学^[1]、波谱学^[2]、大环的柔性^[3]和轴向配位反应热力学^[4]等方面的研究中, 就是以锌卟啉为研究起点或重要参照物进行的. 作为组胺酸侧基的咪唑基团, 在诸如血红蛋白类生物大分子中, 由于氮原子强烈的亲核性, 经常充当配位的“角色”. 所以对咪唑类配体与金属卟啉配位反应的研究特别重要.

关于锌卟啉与含氮有机小分子配体反应的热力学研究已有报导^[5,6], 但对锌卟啉与咪唑类配体反应的热力学研究却很有限, 本文对咪唑类配体(咪唑(Im)、2-甲基咪唑(2-MeIm)、4(5)-醛基咪唑[4(5)-CHOIm])和克咪唑(GMZ)与对取代四苯基卟啉锌(ZnT(*p*-X)PP; X = Cl、H、CH₃、OCH₃; 结构如下图所示)配位反应的热力学性质进行了较为系统的报导.



GMZ 结构示意图



ZnT(*p*-X)PP 结构示意图

1 实验部分

1.1 试剂

咪唑类配体为分析纯试剂, 并经重结晶提纯和 ¹H NMR 测定. 锌卟啉按文献^[7,8]的方法合成, 产品通过元素分析和 ¹H NMR 检测. 实验用溶剂按文献^[9]的方法处理.

1.2 紫外光谱的测量

紫外可见光谱仪为 Shimadzu UV-240, 配有 Shimadzu TB-84 恒温槽. 使用 1cm×1cm 的石英比色皿. 吸光度测量方法是: 配制一系列含有一定浓度 ($4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的金属卟啉和不同配体浓度 (为卟啉浓度的 0-20 倍) 的混合溶液, 放置数小时即可达到平衡状态, 在一定温度和波长下测量体系的吸光度.

1995-10-18 收到初稿, 1996-01-02 收到修改稿. 联系人: 朱志昂. * 国家自然科学基金及天津市自然科学基金资助项目

1.3 数据处理

本文采用 Rose-Drago 方法测量配位反应的平衡常数^[10]. 对在扫描范围内没有光吸收的配体与金属卟啉发生 1:1 配位的反应有如下关系:

$$1/K = (A_e - A_0)/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - c_0 - c_L + c_0 \cdot c_L(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(A_e - A_0)$$

式中: K 为反应的平衡常数, A_0 表示未加配体时反应体系的吸光度, A_e 为反应达到平衡时反应体系的总吸光度, ε_1 、 ε_2 分别为反应物(金属卟啉)、产物在测量波长下的摩尔吸光系数, c_0 和 c_L 分别表示加入反应体系中的锌卟啉和配体的总浓度.

反应的平衡常数可采用作图法得到. 即绘制实验曲线, $1/K \sim \Delta\varepsilon (= \varepsilon_2 - \varepsilon_1)$, 通过搜寻 $\Delta\varepsilon$ 不同的值域范围, 找到曲线的交点, 便得到反应的平衡常数.

反应标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 数值是根据 Van't Hoff 方程, 利用温度系数法获得的.

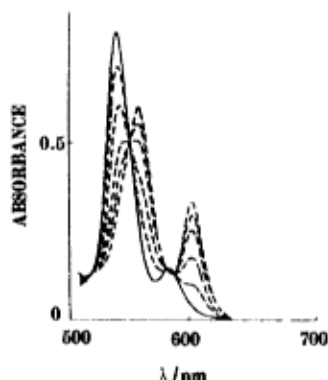


图 1 ZnTPP 与 Im 反应的光谱变化图

Fig.1 Spectral change on the addition of Im to ZnTPP in CH_2Cl_2 at 25 °C

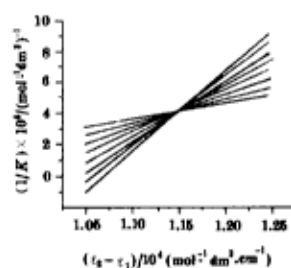


图 2 ZnTPP 与 Im 反应的 $1/K \sim \Delta\varepsilon$ 图

Fig.2 Plot of $1/K$ vs $\Delta\varepsilon$ of the reaction ZnTPP with Im in acetone at 25 °C

2 结果讨论

2.1 配位反应体系的吸收光谱变化情况

25 °C 下, 含一定 ZnTPP 浓度和不同配体浓度的配位平衡体系的典型电子吸收光谱变化如图 1 所示. 这一光谱变化和 ZnTPP 与 $N\text{-MeIm}$ ^[5] 等其它简单含氮配体发生配位反应的光谱变化基本相同. 即 β 谱带 (547nm) 强度减小并红移, α 谱带 (585nm) 强度增大并向低波数红移. 这是因为发生配位反应后, 卟啉环上电子密度增加所致^[11]. 体系在 450-650nm 范围内存在四个等吸光点, 这说明体系在此波长范围内存在两个吸光物种, 即金属卟啉及其配位产物.

2.2 溶剂的影响

在多种溶剂中测量的 ZnTPP 与咪唑配位反应的平衡常数列于表 1 中.

表 1 在各种溶剂中 ZnTPP 与咪唑反应的平衡常数 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$)

Table 1 Equilibrium Constants ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$) for reactions of ZnTPP at 25 °C

Ligand	$\text{CO}(\text{CH}_3)_2$	CH_2Cl_2	CHCl_3	C_6H_6	C_7H_8
10^{-4}-Im	1.36	2.49	0.276	4.01	4.00

从表中数据可见,在非极性溶剂中,配位反应的平衡常数较大,这是由于在非极性溶剂中咪唑有自身缔合的倾向,这使其 N-H 键的极性增强,有利于配位产物的生成^[12],而溶剂的极性起着消除咪唑缔合的作用,因此在极性溶剂中,反应的平衡常数较小。

利用 Rose-Drago 方法,根据 603nm 处体系吸光度的测量,求得 ZnTPP 与 Im 在丙酮中配位反应平衡常数,绘制的 $1/K \sim \Delta\varepsilon$ 曲线如图 2 所示。

2.3 咪唑环上取代基的影响

ZnT(*p*-X)PP 与咪唑类配体在二氯甲烷中反应的平衡常数数据及咪唑环上取代基的 Hammett 参数 (4σ) 列于表 2 中。

表 2 ZnT(*p*-X)PP 与咪唑类配体反应的平衡常数 ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$) 及咪唑环上取代基的 Hammett 参数

Table 2 Equilibrium constants ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$), Hammett constants for the reaction of

ZnT(*p*-X)PP in CH_2Cl_2 at 25 °C

Ligand	<i>p</i> -Cl $4\sigma=0.908$	<i>p</i> -H $4\sigma=0.000$	<i>p</i> -CH ₃ $4\sigma=-0.680$	<i>p</i> -OCH ₃ $4\sigma=-1.072$	slop ρ
Im	4.49×10^4	2.49×10^4	1.72×10^4	1.35×10^4	0.261
2-Melm	9.82×10^4	6.14×10^4	4.34×10^4	3.87×10^4	0.209
GMZ	1.13×10^5	6.13×10^4	4.35×10^4	3.39×10^4	0.261
4(5)-CHOIm	3.22×10^3	1.96×10^3	1.32×10^3	1.00×10^3	0.254

表 2 的数据表明,各种配体与对取代苯基锌咪唑反应平衡常数的次序是 ZnT(*p*-OCH₃)PP < ZnT(*p*-CH₃)PP < ZnTPP < ZnT(*p*-Cl)PP。这与咪唑环上取代基吸电子能力的次序一致,由于具有较强吸电子能力的取代基降低了咪唑环的电子密度,增强了咪唑中心金属离子的亲电性,增大了配位产物的稳定性,从而反应具有较大的平衡常数。

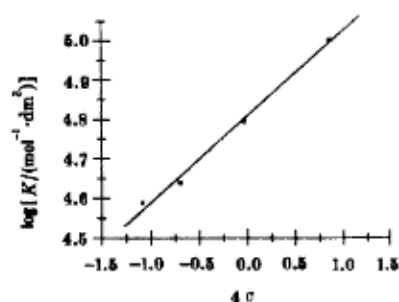


图 3 ZnT(*p*-X)PP 与 2-Melm 反应的线性自由能关系图

Fig.3 Plot of $\log K$ vs. 4σ for the reaction of ZnT(*p*-X)PP with 2-Melm in CH_2Cl_2 at 25 °C

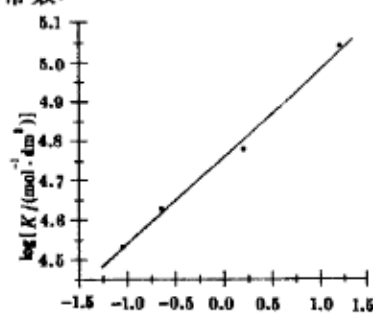


图 4 ZnT(*p*-X)PP 与 GMZ 反应的线性自由能关系图

Fig.4 Plot of $\log K$ vs. 4σ for the reaction of ZnT(*p*-X)PP with GMZ in CH_2Cl_2 at 25 °C

在配位化学领域内,线性自由能关系是普遍存在的^[13]。在我们研究的体系中,线性自由能关系的表现形式为,每种配体与各种取代苯基咪唑配位反应平衡常数的对数 ($\lg K$) 与取代基的 Hammett 参数 (4σ) 之间呈直线关系 (相关系数大于 0.98)。图 3 和图 4 给出一线性自由能关系图 (直线的斜率 ρ 值列于表 2)。在锌咪唑与简单含氮配体吡啶^[14] 和 3-甲基吡啶^[5] 的轴向配位反应中也存在这一线性关系,这更加说明,在对位取代四苯基锌咪唑与这些配体的配位反应中,取代基的电子效应与空间效应相比较,电子效应起主导作用。

直线斜率 ρ 表示配位反应对取代基电子效应的敏感程度。Co(II)T(*p*-X)PP, VOT(*p*-X)PP 与碱配体轴向配位反应的 ρ 值分别为 0.145, 0.113^[14]。而 ZnT(*p*-X)PP 轴配反应的 ρ 为 0.26 左右。ZnT(*p*-X)PP 对电子效应较强的敏感程度是由于锌卟啉 d^{10} 电子构型与卟啉环 π 体系的相互作用, 产生从中心金属离子到卟啉环较强反馈键的缘故^[11]。

2.4 轴向配体的影响

从表 2 的数据可以看出, 不同配体反应的平衡常数的顺序为 GMZ>2-MeIm>Im>4(5)-CHOIm, 这与配体配位氮上的电子密度大小的次序一致, 这说明配体的空间因素对配体的亲核性没有显著的影响。

2.5 温度的影响

表 3 列出了在二氯甲烷中不同配体与 ZnTPP 在不同温度下反应的平衡常数和反应体系的热力学函数 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的数据。

表 3 ZnTPP 与咪唑类配体在二氯甲烷中反应的热力学数据
Table 3 Thermodynamic data for reactions of ZnTPP in CH₂Cl₂

Ligand	10 ⁻³ K/mol ⁻¹ ·dm ³				$\Delta_r H_m^\ominus$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r S_m^\ominus$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C		
Im	33.7	24.9	21.1	16.4	-34.9	-32.6
2-MeIm	82.1	61.4	44.7	30.7	-49.0	-72.8
GMZ	83.6	61.3	42.1	32.2	-48.6	-71.6
4-CHOIm	2.34	1.96	1.73	1.51	-21.6	-9.3

表 3 的数据表明, 锌卟啉与各种配体的反应均是放热和熵降低的过程。锌卟啉充满电子的 d 轨道与轴向配体共轭 π 电子的相互作用使得体系能量降低而放出能量, 使得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为负。配位反应是物种数减少的过程, 所以 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为负。

参 考 文 献

- Mario Nappa, Valentine J S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100:5075
- Walker F A, Blake V L, McDermott G A. *Inorg. Chem.*, 1982, 21:3342
- Kaplan W A, Scott R A, Sulick K S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112:1283
- Vogel G C, Stahbush J R. *Inorg. Chem.*, 1977, 16:950
- McDermott G A, Walder F A. *Inorg. Chem.*, 1984, 23:95
- Kadish K M, Shiue L R, Rhodes R K, Bottomley L A. *Inorg. Chem.*, 1981, 20:1274
- Alder A D, Longo F R, Finarelli J D, et al., *J. Org. Chem.*, 1967, 32:476
- Alder A D, Longo F R, Kampas K et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32:2443
- 佩林 D D, 阿马里戈 W L F, 佩林 D R 著。(澳大利亚), 时雨译, 实验室化学药品的提纯方法 (第二版), 北京: 化学工业出版社, 1987, 155
- Rose N J, Drago R S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81:6138
- a) Copper J B, Brewer C T, Brewer G. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 129:25
b) Basolo F, Pearson R G 著, 陈荣梯, 姚允斌译, 无机反应机理, 北京: 科学出版社, 1987, 317
- Walker F A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98:5552
- Chen Y T. *Coord. Chem. Revs.*, 1987, 79:257
- Vogel G C, Beckmann B A. *Inorg. Chem.*, 1976, 15:483
- Walker F A, Benson M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102:5530

Thermodynamic Study of Coordination Reaction of Zinc Tetraphenylporphyrins with Substituted Imidazoles

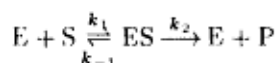
Chen Hongwei Zhu Zhiang Ruan Wenjuan Zhang Zhihui Chen Zenghua Chen Rongti
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Equilibrium constants for reactions of ZnT(*p*-X)PP(para-substituted zinc tetraphenylporphyrins) with ligands of the substituted imidazole in CH₂Cl₂ and several other solvents have been determined by visible spectral techniques, and Rose-Drago method. Electronic effects in metalloporphyrins and effects of ligands, temperature and solvents were investigated. It was found that equilibrium constants for reactions of ZnT(*p*-X)PP with ligands follow Hammett equation. The changes of standard molar enthalpy $\Delta_r H_m^\circ$ and the changes of standard molar entropy $\Delta_r S_m^\circ$ of the reactions were obtained from the plots of $\ln K$ vs. $1/T$.

Keywords: Para-substituted zinc tetraphenylporphyrin, Substituted imidazole, UV-visible spectrum, Equilibrium constants, Coordination reaction

更正

1996年12卷第4期“核糖核酸酶A在DAB-环己烷溶液中的活性和构象”一文中p.353的式(1)应为



p.354的图2中注2与注3应互换位置.