

## 锌卟啉配合物轴配反应的光谱及电子效应\*

阮文娟 朱志昂 陈红卫 卜显和 张智慧 邵 迎\*\* 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

**摘要** 用紫外-可见分光光度计研究了三种新型空间不对称金属席夫碱和四种取代咪唑与间位取代四苯基卟啉锌 ( $ZnT(m-X)PP$ ,  $X=NO_2, Cl, OCH_3, H, CH_3$ ) 在  $CH_2Cl_2$  中的轴向配位反应的紫外-可见吸收光谱, 发现在 450-700nm 间存在等吸光点; 采用 Rose-Drago 数据处理方法确定了各体系在 25 °C 时平衡常数, 发现所研究的 35 个配位反应体系的配位数均为 1, 各配体与锌卟啉配位反应的  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  及平衡常数均分别与卟啉环上取代基的 Hammett 参数间存在线性自由能关系。

**关键词:** 锌卟啉, 空间不对称金属席夫碱配合物, 紫外-可见光谱, 配位反应, 平衡常数, Hammett 线性关系

在血红蛋白中, 血红素通过铁与组氨酸残基的侧链咪唑配合于蛋白质上. 作为生物过程的模拟, 人们对咪唑类含氮配体与金属卟啉的轴向配位反应的研究给予了极大的关注. 然而金属卟啉与一侧已经配有金属的咪唑配体继续配位的研究还很不充分. 从文献看, 这一体系尚处在模拟化合物的合成、结构表征、磁性性质研究、光谱研究和配位反应的热力学研究阶段<sup>[1-7]</sup>. 以空间不对称金属席夫碱作为金属卟啉的轴向配体的研究, 对模拟细胞色素 C 氧化酶中辅基血红素与细胞色素  $a_3$  中的铜离子的联结方式<sup>[8]</sup>、过氧化歧化酶中四面体锌的配合物与四边形的铜配合物通过咪唑桥结合的结构特征<sup>[9]</sup>, 揭示结构与其生物性能的关系, 具有十分重要的意义. 另外, 分子识别研究表明<sup>[10]</sup>, 锌卟啉配合物对氨基酸具有显著的手性识别能力. 我们选用间位取代的四苯基卟啉锌与三种空间不对称金属席夫碱的配位反应体系作为研究对象, 以四种简单咪唑作为参考, 从光谱的角度探讨金属席夫碱与锌卟啉形成双金属核配合物的联结方式, 并对反应体系中的取代基效应进行研究, 这将为深入模拟生物过程的研究提供有关光谱及热力学方面的信息.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

间位取代四苯基卟啉锌 ( $ZnT(m-X)PP$ ,  $X=NO_2, Cl, OCH_3, H, CH_3$ ) 采用文献方法<sup>[11]</sup>合成, 产物用柱层层析法, 以三氯甲烷为洗脱剂, 至少提纯三次, 120 °C 干燥过夜, 产品通过元素分析和紫外光谱鉴定. 金属席夫碱配合物 ( $MIm(p-Y)$ ) 参照文献<sup>[12]</sup>方法合成, 使用前用乙醇重结晶. 咪唑类配体为分析纯试剂, 并经重结晶提纯和  $^1H$  NMR 测定. 实验所用溶剂按文献<sup>[13]</sup>

1996-11-25 收到初稿, 1997-02-18 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 \*\* 天津医科大学药理学系.

方法处理. ZnT(*m*-X)PP 与 MIm(*p*-Y) 的元素分析结果见表 1, MIm(*p*-Y) 及 GMZ 的结构如图 1 所示.

表 1(a) 金属卟啉元素分析结果

Table 1(a) Elemental analysis of metalloporphyrin

Complex		C(%)	H(%)	N(%)	F.W.
ZnT( <i>m</i> -NO <sub>2</sub> )PP·H <sub>2</sub> O	Calc.	60.32	2.99	12.79	876.12
ZnC <sub>44</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O	Found	59.95	2.63	12.79	
ZnT( <i>m</i> -Cl)PP	Calc.	64.77	2.97	6.87	815.91
ZnC <sub>44</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	Found	64.78	2.84	6.61	
ZnTPP	Calc.	77.93	4.16	8.26	678.11
ZnC <sub>44</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub>	Found	77.97	4.44	8.00	
ZnT( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> )PP	Calc.	78.52	4.95	7.63	734.25
ZnC <sub>48</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub>	Found	78.41	4.99	7.41	
ZnT( <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> )PP	Calc.	72.24	4.55	7.02	798.24
ZnC <sub>48</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Found	71.81	4.59	7.17	

表 1(b) 空间不对称金属席夫碱元素分析结果

Table 1(b) Elemental analysis of metal imidazolate complex of unsymmetrical tetradentate schiff base: CuIm(*p*-Cl), CuIm(*p*-Br) and NiIm(*p*-Cl)

Complex		C(%)	H(%)	N(%)	F.W.
NiIm( <i>p</i> -Cl)	Calc.	60.38	3.31	12.15	457.55
C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> OClNi	Found	59.52	3.30	12.34	
CuIm( <i>p</i> -Br)·H <sub>2</sub> O	Calc.	52.63	3.20	10.66	524.86
C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> OBrCu·H <sub>2</sub> O	Found	53.58	3.64	9.98	
CuIm( <i>p</i> -Cl)·1.5H <sub>2</sub> O	Calc.	56.44	3.71	11.45	489.41
C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> OClCu·1.5H <sub>2</sub> O	Found	56.49	3.27	11.40	

## 1.2 光谱及平衡常数的测定

紫外-可见光谱及吸光度的测量采用 Shimadzu UV-240 紫外可见分光光度计, 并配有 Shimadzu TB-85 恒温槽, 使用 1cm×1cm 石英可密封比色皿. 测量方法为: 配制一系列含有一定浓度 ( $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 的锌卟啉及不同配体浓度 (为锌卟啉浓度的 0-20 倍) 的混合溶液, 放置至平衡状态, 在一定温度和波长下测量体系的吸光度, 采用标准曲线法进行校正.

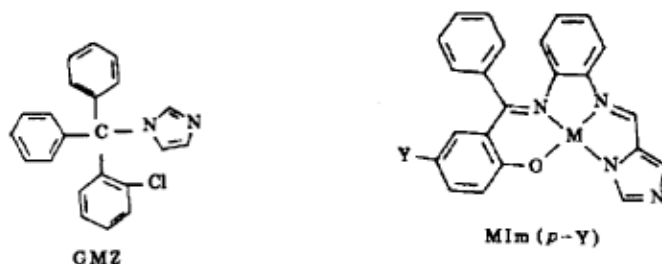


图 1 GMZ 和 MIm(*p*-Y) (M=Cu, Ni; Y=Cl, Br) 的结构示意图

Fig.1 Structure of GMZ and MIm(*p*-Y) (M=Cu, Ni; Y=Cl, Br)

### 1.3 数据处理

配位反应的平衡常数采用 Rose-Drago 方法<sup>[14]</sup> 确定. 对在测量波长处无吸收或吸收可忽略的配体与锌卟啉发生 1:1 配位的反应有如下关系:

$$1/K = (A_e - A_0)/(\epsilon_2 - \epsilon_1) - c_0 - c_L + c_0c_L(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(A_e - A_0) \quad (1)$$

式中  $c_0$ 、 $c_L$  分别表示加入反应体系中锌卟啉的浓度和轴向配体的浓度,  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$  分别为反应物(锌卟啉)和产物在测量波长下的摩尔吸光系数,  $A_0$  为指定波长下金属卟啉的吸光度,  $A_e$  为反应达平衡时体系的总吸光度.

式(1)中  $c_0$ 、 $c_L$ 、 $A_e$ 、 $A_0$ 、 $\epsilon_1$  均为已知,  $\epsilon_2$  的值则视配合物的稳定常数大小, 当  $K$  较大时,  $\epsilon_2$  的值很容易确定 ( $c_L \gg c_0$  时的  $A_e/c_0$ ). 如未知则用作图法, 以  $\Delta\epsilon$  ( $\epsilon_2 - \epsilon_1$ ) 为自变量,  $1/K$  为因变量, 作  $1/K - \Delta\epsilon$  图,  $\Delta\epsilon$  的正确选取导致不同  $c_0$ 、 $c_L$  的曲线交于一点, 以此  $\Delta\epsilon$  算出的  $1/K$  为真值.

本文中反应的平衡常数采用绘图法得到, 即绘制  $1/K$  对  $\Delta\epsilon$  的实验曲线, 通过搜寻  $\Delta\epsilon$  的不同值域范围, 找到曲线的交点(实验上通常是一个很小的范围). 通过计算交点的平均值, 得到配位反应的平衡常数. 本文中的数据均为 2-3 次实验的平均值.

到目前为止, 对锌卟啉的轴向配位反应的研究表明<sup>[15,16]</sup>, 其配位数均为 1. 我们采用 Rose-Drago 方法求取反应的平衡常数一般均有较好的曲线交点, 也说明我们所研究的配位体系为 1:1 配位.

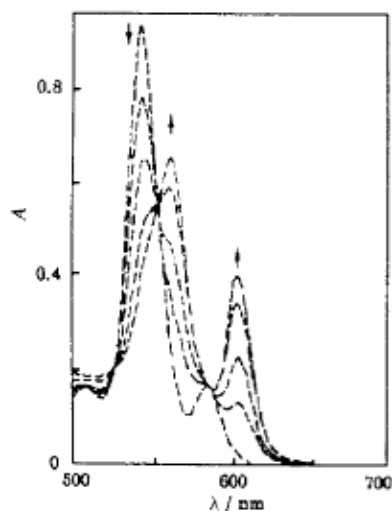


图 2 ZnT(*m*-CH<sub>3</sub>)PP 与 CuIm(*p*-Cl) 反应的光谱变化

Fig.2 Spectral changes which occur on the addition of CuIm(*p*-Cl) to ZnT(*m*-CH<sub>3</sub>)PP in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 25 °C

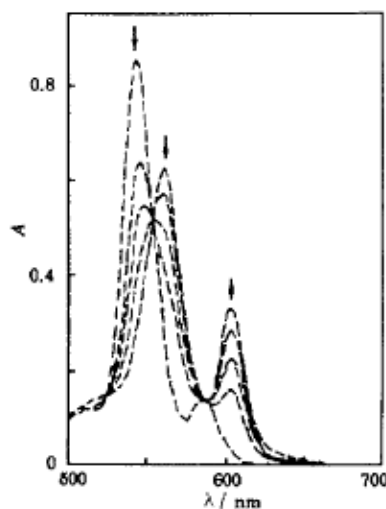


图 3 ZnTPP 与 2-MeIm 反应的光谱变化

Fig.3 Spectral changes which occur on the addition of 2-MeIm to ZnTPP in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 25 °C

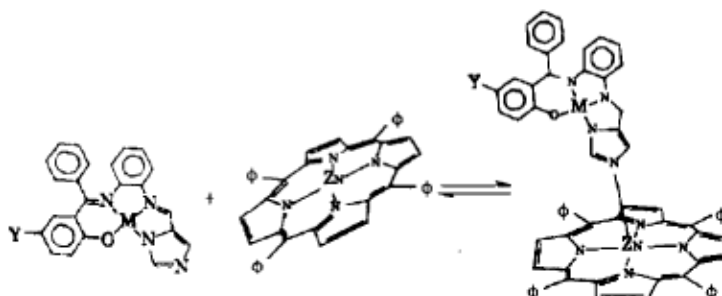
## 2 结果与讨论

### 2.1 配位反应体系的吸收光谱变化

在一定温度下, ZnT(*m*-X)PP 与本文中所研究的咪唑 (Im)、2-甲基咪唑 (2-MeIm)、克霉唑 (GMZ)、4-醛基咪唑 (4-CHOIm)、镍席夫碱 (NiIm(*p*-Cl)) 和两种铜席夫碱 (CuIm(*p*-Cl) 和 CuIm(*p*-Br)) 等 7 种轴向配体分别在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中的反应很容易在可见光区进行跟踪. 在 700-450nm 范围内进行扫描光谱滴定, 得到的典型的配位平衡溶液体系的紫外可见吸收光谱变化, 如图 2 和图 3 所示.

由图 2 和图 3 可以看出, 反应体系在 700-450nm 范围内存在着四个等吸光点. 这说明体系存在着除锌卟啉外的另一吸光物质——轴配产物, 即体系中有两个吸光物质存在: 锌卟啉及其配位产物.

对于金属席夫碱 [CuIm(*p*-Cl)、CuIm(*p*-Br) 和 NiIm(*p*-Cl)] 与锌卟啉构成的体系我们认为发生了如下的配位反应 (Φ 表示间位取代的苯基):



之所以把锌卟啉与 MIm(*p*-Y) 生成的加合物的结构假设为一咪唑桥联的锌卟啉轴向双核加合物, 是基于下述三点. <1> 对轴配产物晶体结构的研究. Reed 等<sup>[17]</sup> 在对通过咪唑联接的铁 (III) 卟啉-双铜 (II) 体系中铁磁性对 (ferromagnetic coupling) 的研究中得到的 [FeTPP-(CuIm)<sub>2</sub>·B<sub>11</sub>CH<sub>12</sub>·3DMF·3H<sub>2</sub>O] 的 X 射线晶体衍射图谱表明, CuIm 是作为轴向配体通过咪唑桥与铁卟啉中心的铁 (III) 连接. Collins<sup>[18]</sup> 研究的 α、β、γ、δ-四吡啶卟啉锌-单吡啶轴配产物的晶体结构表明, 作为轴向配体的吡啶是其环上氮原子与锌卟啉上的 Zn(II) 之间形成配键. <2> 对于 CoTPP 与镍席夫碱之间的咪唑桥的研究<sup>[19]</sup> 和对 CoTPP 与 CuIm(*p*-Cl) 间咪唑桥的研究<sup>[20]</sup> 表明, 钴卟啉与金属席夫碱是通过咪唑桥联结. <3> ZnTPP 与 N-CH<sub>3</sub>Im 的轴配反应和与 MIm 的轴配反应的光谱和热力学行为的相似性<sup>[16]</sup>; 我们的实验得到了与文献相同的光谱变化. 根据实验结果可以推断, 咪唑类配体与锌卟啉的配位产物的结构, 无疑为咪唑氮原子与锌离子间形成配键的结构形式. 尽管 MIm(*p*-Y) 与 Im 等的结构有很大的不同, 但锌卟啉与 MIm(*p*-Y) 的反应和锌卟啉与 Im、GMZ 等简单的氮原子供体反应具有类似的光谱变化. 由 MIm(*p*-Y)、Im、GMZ 的结构和它们与锌卟啉反应的吸收光谱变化的相似性不难得出这样的结论, 即不同配体与锌卟啉反应的产物结构是相似的, 或者说发生反应的类型是相似的.

## 2.2 谱带的位移及其强度变化

对于一定的锌卟啉来说, 无论配体是金属席夫碱<sup>[16]</sup>, 还是简单的含氮配体<sup>[21]</sup>, 发生配位反应的光谱变化基本相同 (图 2、3), 即与 ZnT(*m*-X)PP 相比 (α 谱带约 584nm, β 谱带约 547nm), 生成轴配物后谱带均发生红移, 且 α 谱带 (约 604nm) 和 β 谱带 (约 564nm) 的 ε 增加. 表 2 综合了 5 种 ZnT(*m*-X)PP 的 4 和 5 配位的配合物的 ε<sub>β</sub>/ε<sub>α</sub> 的比值. 从表中的数据 and 图 2、图 3 可以明显地看出: 与锌卟啉相比, 生成的配合物的 α 带和 β 带向低能量方向移动,

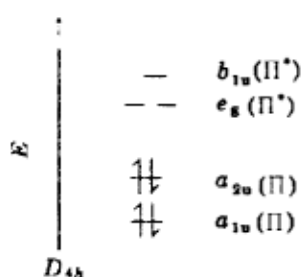
$\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  值降低. 在对称和不对称取代的锌卟啉与 3-甲基吡啶反应中<sup>[21]</sup> 和一系列对位取代锌卟啉与 CuIm 的反应中<sup>[16]</sup> 也观察到了这种趋势. 这种现象可以用 Gouterman 理论<sup>[22]</sup> 来解释. Gouterman 认为, 电子密度从中心金属传递给分子的周边部分将使光谱向低能方向移动. 据此, 当配体与金属卟啉配位后, 电子密度将从配体通过金属离子向卟啉环转移, 使卟啉环上电子密度增加, 从而导致  $\alpha$  谱带和  $\beta$  谱带向低能方向 (长波长方向) 移动. 此外, 卟啉环上电子密度的增加, 使电子跃迁强度增大, 导致  $\epsilon$  值增大.

表 2 ZnT(*m*-X)PP 与 ZnT(*m*-X)PP-L 的  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  值及  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}-4\sigma_x$  作图的线性相关系数

Table 2  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  ratio for ZnT(*m*-X)PP and the adduct with L and correlation coefficient  $r$  and slope of  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  vs  $4\sigma_x$

Complex	$\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$					Slop	$r$
	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -H	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>		
ZnT( <i>m</i> -X)PP	10.5	9.10	8.00	6.41	5.71	1.28	0.9809
ZnT( <i>m</i> -X)PP-NiIm( <i>p</i> -Cl)	2.56	2.32	2.09	1.88	1.68	0.23	0.9919
ZnT( <i>m</i> -X)PP-CuIm( <i>p</i> -Cl)	2.47	2.21	2.03	1.84	1.64	0.21	0.9947
ZnT( <i>m</i> -X)PP-CuIm( <i>p</i> -Br)	2.37	2.21	2.00	1.81	1.62	0.20	0.9846
ZnT( <i>m</i> -X)PP-Im	2.73	2.44	2.16	1.93	1.73	0.26	0.9917
ZnT( <i>m</i> -X)PP-2-MeIm	2.68	2.38	2.12	1.87	1.68	0.27	0.9929
ZnT( <i>m</i> -X)PP-GMZ	2.54	2.30	2.04	1.83	1.63	0.24	0.9916

根据卟啉电子态和光谱的四轨道模型<sup>[23]</sup>, 具有  $D_{4h}$  对称性的金属卟啉的分子轨道如下图所示<sup>[24]</sup>. 电子跃迁发生在两个最高占有轨道 (HOMO)  $a_{1u}(\pi)$  和  $a_{2u}(\pi)$  与最低空轨道 (LUMO)  $e_g(\pi^*)$  之间. 占有轨道  $a_{1u}(\pi)$  和  $a_{2u}(\pi)$  的能量相近, 属于偶然简并轨道. 当卟啉环上电子密度被取代基和轴配体等因素改变时, 主要影响到  $a_{2u}(\pi)$  轨道能级, 则简并消失. 而空轨道  $e_g(\pi^*)$  则是严格的双重简并轨道. 基态组态  $(a_{1u})^2(a_{2u})^2$  是单态  ${}^1A_{1g}$ , 而激发态组态  $((a_{1u})^2(a_{2u})^1(e_g)^1)$  是  $E_u$  态<sup>[25]</sup>.  ${}^1A_{1g} \rightarrow E_u$  跃迁产生  $Q$  带, 其中包括两个振动带, 即  $\alpha$  带 ( $Q$ , 0-0) 和  $\beta$  带 ( $Q$ , 0-1).  $\alpha$  带能级间隔较小, 同时是振动禁阻的, 且其摩尔消光系数  $\epsilon$  值也较小, 是 TPP 的  $Q_x(0-0)$  和  $Q_y(0-0)$  的结合; 而  $\beta$  带是 TPP 的  $Q_x(0-1)$  和  $Q_y(0-1)$  的结合, 包含了振动激发, 故能级间隔较大, 且其也具有较大的  $\epsilon$  值.



当锌卟啉的中心离子 Zn(II) 与配体 (咪唑等) 配位, 形成轴向配合物时, 其紫外可见光谱发生了很大的变化. 由于这些亲核性较强配体的引入, 配体电荷经由中心离子转移到卟啉环, 从而使  $a_{2u}(\pi)$  轨道能量增加, 因而使  $a_{2u}(\pi)$  与  $e_g(\pi^*)$  间能差减小, 激发能降低. 因此跃迁吸收谱带明显向长波长方向移动 (红移).

谱带红移和  $\alpha$ 、 $\beta$  强度比率的变化来源于从配体通过 Zn 离子传递给卟啉环的负电量<sup>[26]</sup>. 因此当配体不同时, 体系的  $\alpha$  带和  $\beta$  带的位移程度并不相同. 其基本顺序为 CuIm(*p*-Cl)、CuIm(*p*-Br) > NiIm(*p*-Cl) > GMZ > 2-MeIm > Im > 4-CHOIm. 这与配体 L 的供电子能力的顺序一致.

就金属席夫碱而言,其本身的中心金属离子与其配体所形成的反馈  $\pi$  键,增大了与锌卟啉配位的咪唑基氮原子上的电子云密度,从而使该配体的供电能力增加.而对于取代咪唑, GMZ 上的三苯甲基、2-MeIm 上的甲基、Im 上的氢原子和 4-CHOIm 上的醛基的给电子能力依次减弱,导致相应配合物谱带的位移程度依次降低.

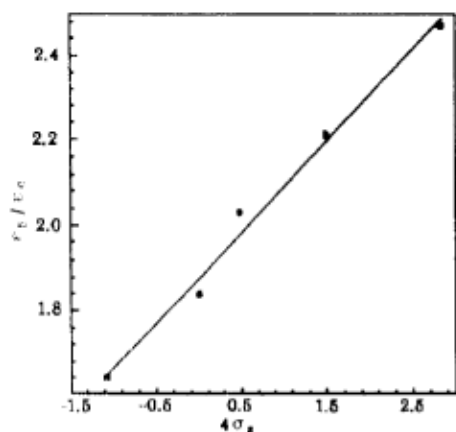


图 4 ZnT(*m*-X)PP-CuIm(*p*-Cl) 配合物的  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$ - $4\sigma_x$  图

Fig.4 The plot of  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  vs  $4\sigma_x$  for the complex ZnT(*m*-X)PP-CuIm(*p*-Cl)

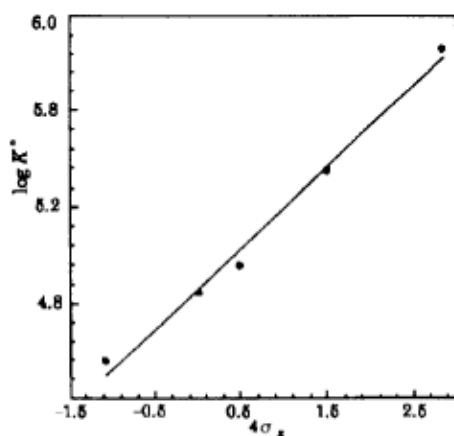
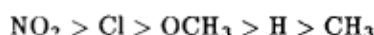


图 5 ZnT(*m*-X)PP 与 CuIm(*p*-Cl) 的  $\log K^{\ominus}$ - $4\sigma_x$  图

Fig.5 The plot of  $\log K^{\ominus}$  vs  $4\sigma_x$  for the reaction of ZnT(*m*-X)PP with CuIm(*p*-Cl) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 30 °C

### 2.3 电子效应

研究表 2 中的  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  数据发现,若以 ZnT(*m*-X)PP-L 的  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  对  $4\sigma_x$  ( $\sigma_x$  为取代基的 Hammett 常数) 进行线性拟合,可以得到很好的直线(图 4).  $\epsilon$  值的大小反映了分子中的电子跃迁强度,这一直线关系表明,电子跃迁强度受苯环上取代基的电子效应控制.线性相关系数  $r$  及斜率也一并列于表 2.同时,比较表 2 中不同轴配化合物的  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  值发现,当卟啉环上的取代基相同时,这些轴配化合物的  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  的比值相差并不大.这两个事实表明: $\alpha$  谱带和  $\beta$  谱带强度比率的变化主要由卟啉环上取代基控制.相对而言,轴向配体对其产生的影响是较小的.对于配位前的锌卟啉 ZnT(*m*-X)PP,取代基由强吸电子的  $-\text{NO}_2$  基团依次改变至给电子的  $-\text{CH}_3$  基团时,  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  值的变化是较大的.以  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  对  $4\sigma_x$  作线性回归的直线斜率为 1.28,而当锌卟啉与轴向配体配位后,其斜率则大大降低为 0.20-0.27.该直线的斜率主要反映了  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  对电子效应的敏感程度.因此,斜率的大幅度改变表明轴向配位前的 ZnT(*m*-X)PP 经轴配反应生成轴向配位产物 ZnT(*m*-X)PP-L 后,取代基对轴配产物的  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  的影响明显减弱.换言之,即轴向配位产物 ZnT(*m*-X)PP-L 对卟啉环上取代基的电子效应的敏感程度大大降低了,这主要是由于轴向配体的电子密度经中心金属离子向卟啉环转移而使轴向配位产物的电子密度增加,从而导致其对周边取代基的电子效应的敏感程度减弱. ZnT(*m*-X)PP 轴配前后的  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  受苯环上取代基的影响呈同一规律,即



通过对 5 种间位取代的锌卟啉与 7 种轴向配位反应在 25 °C 的平衡常数的测定发现,配位反应的平衡常数对卟啉环上的取代基是敏感的.从表 3 的数据可以看出,反应的平衡常数主要受卟啉环

上取代基的电子效应控制, 即吸电子取代基的存在降低了卟啉环上的电子云密度, 使中心金属离子亲电能力增强, 从而增大了反应产物的稳定性, 平衡常数增大; 而给电子基团的作用则相反. 取代基对平衡常数  $K$  的影响为



研究表明, 各种间位取代的锌卟啉与每一种配体配位反应的平衡常数与卟啉环上取代基间的关系无一例外的遵循下面的线性自由能关系:

$$\log K_X^\ominus = \log K_H^\ominus + 4\sigma_x \rho \quad (3)$$

式中  $\sigma_x$  是取代基的 Hammett 常数,  $\rho$  是反应对电子效应的敏感系数.  $K_H^\ominus$  和  $K_X^\ominus$  分别为轴向配体与 ZnTPP 和 ZnT( $m$ -X)PP 反应的平衡常数. 图 5 代表性地给出  $\log K_X^\ominus$  对  $4\sigma$  的关系图. 表 3 中各配体与 ZnT( $m$ -X)PP 反应的  $\rho$  值均大于零, 说明吸电子取代基的存在有助于轴配加合物的生成.

表 3 ZnT( $m$ -X)PP 与 L 反应的平衡常数、Hammett 常数及电子效应敏感系数

Table 3 Equilibrium constant ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ), Hammett constant and the electric dependence constants for the reaction of ZnT( $m$ -X)PP with L in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 25 °C

L	$K/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$					Slop $\rho$	$r$
	$m\text{-NO}_2$ $4\sigma=2.84$	$m\text{-Cl}$ $4\sigma=1.48$	$m\text{-OCH}_3$ $4\sigma=0.48$	$m\text{-H}$ $4\sigma=0.00$	$m\text{-CH}_3$ $4\sigma=-1.08$		
Im	$3.02 \times 10^5$	$9.41 \times 10^4$	$3.58 \times 10^4$	$2.77 \times 10^4$	$1.57 \times 10^4$	0.3360	0.9914
2-MeIm	$4.52 \times 10^5$	$2.30 \times 10^5$	$1.25 \times 10^5$	$9.01 \times 10^4$	$5.61 \times 10^4$	0.2371	0.9980
GMZ	$1.47 \times 10^6$	$3.59 \times 10^5$	$1.53 \times 10^5$	$1.19 \times 10^5$	$6.10 \times 10^4$	0.3534	0.9909
4-CHOIm	$8.22 \times 10^3$	$3.83 \times 10^3$	$2.40 \times 10^3$	$1.96 \times 10^3$	$1.15 \times 10^3$	0.2155	0.9990
CuIm( $p$ -Br)	$6.93 \times 10^5$	$1.67 \times 10^5$	$5.73 \times 10^4$	$4.28 \times 10^4$	$2.10 \times 10^4$	0.3941	0.9925
CuIm( $p$ -Cl)	$1.31 \times 10^6$	$3.21 \times 10^5$	$1.20 \times 10^5$	$9.26 \times 10^4$	$4.93 \times 10^4$	0.3688	0.9898
NiIm( $p$ -Cl)	$1.67 \times 10^6$	$3.96 \times 10^5$	$1.45 \times 10^5$	$9.63 \times 10^4$	$6.75 \times 10^4$	0.3671	0.9840

从实验结果看, 25 °C 时, 除 2-甲基咪唑和 4-醛基咪唑外各种配体的  $\rho$  值相差不大. 表明此种实验条件下, 轴向配体对卟啉环电子效应的影响较小. 以往的研究也得到了同样的结论. 例如已经发现 ZnT( $p$ -X)PP 与 CuIm 在甲苯中的轴配反应的  $\rho$  值为 0.208<sup>[16]</sup>; ZnT( $p$ -X)PP 与吡啶在苯中轴配反应的  $\rho$  值为 0.188<sup>[26]</sup>; 对称的和非对称的 Zn(TPPS<sub>4</sub>) 与 3-甲基吡啶在甲苯中反应的  $\rho$  值为 0.180<sup>[21]</sup>. 尽管三类反应的轴向配体有显著的不同, 但它们的电子效应敏感系数  $\rho$  值相差并不大. 这说明在 ZnT( $p$ -X)PP 与轴向配体的反应中, 轴向配体的性质对  $\rho$  值影响较小.

2-MeIm 和 4-CHOIm 均具有较小的  $\rho$  值. 对于 2-MeIm, 我们认为, 这是由于较大的空间阻碍使其对苯环上取代基的电子效应的敏感程度下降造成的. 因为在所有的配体中, 只有 2-MeIm 中的取代基 ( $-\text{CH}_3$ ) 处于与卟啉键合的氮原子的邻位. 对于 4-CHOIm 而言, 则是由于其具有一较强的吸电子取代基使之具有较低的  $\rho$  值.

## 参 考 文 献

- 1 a. Koch C A, Wang B, Brewer G, Reed C A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989:1754  
b. Brewer T and Brewer G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988:854  
c. Karlin K D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115:8513
- 2 Brewer T and Brewer G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992:1659
- 3 Brewer T and Brewer G. *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 111:L5
- 4 Brewer T and Brewer G. *J. Inorg. Biochem.*, 1986, 26:247
- 5 Copper J B, Brewer T, Brewer G. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 129:256
- 6 Brewer T, Brewer G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990:843
- 7 Brewer T, Brewer G. *Inorg. Chem.*, 1987, 26:3420
- 8 Richardson J S, Thomas K A, Richardson D C. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1975, 63:986
- 9 Tweedle M F, Wilson L J, Garcia-Lniguez L, Babcock G T, Palmer G. *J. Biol. Chem.*, 1978, 253:8065
- 10 Yasuhisa Kuroda, Yusuke Kato, Takuji Higashioji, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117:10950
- 11 Alder A D, Longo F R, Kampas K, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32:2443
- 12 Atkins R, Brewer G, Kokot G, Mockler G M, Sinn E. *Inorg. Chem.*, 1985, 24:127
- 13 佩林 D D, 阿马里戈 W L F, 佩林著 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
- 14 Rose N J, Drago R S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959:6138
- 15 Nappa M, Valentine J S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100(16): 5075
- 16 Copper J B, Brewer C T, Brewer G. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 129:25
- 17 Koch C A, Reed C A, Brewer G, Rath N P, Scheidt W R, Gupta G and Lang G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111:7645
- 18 Collins D M, Hoard J L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92:3761
- 19 Brewer C T, Sinn E. *Inorg. Chim. Acta*, 1984, 87:L41
- 20 Brewer C T, Brewer G. *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 111:L5-L7
- 21 McDermott G A, Walker F A. *Inorg. Chim. Acta*, 1984, 91:95
- 22 Gouterman M. *J. Chem. Phys.*, 1959, 30:1139
- 23 Dolphen D. *The Porphyrins*, New York, San Francisco, London, 1990, vol. III. Part A, pp1 — 156.
- 24 Gouterman M. *J. Mol. Spectroscopy*, 1961, 6:138
- 25 朱志昂, 张智慧, 江冬青, 唐铁军, 陈荣梯. 《光谱学与光谱分析》, 1989, 10(1): 15
- 26 Vogel G C, Beckmann B A. *Inorg. Chem.*, 1976, 15:483



## The Visible Spectra and Electronic Effects in Axial Coordination Reaction of Zinc Porphyrin Complexes

Ruan Wenjuan Zhu Zhiang Chen Hongwei Bu Xianhe Zhang Zhihui  
Shao Ying Chen Yunti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

**Abstract** A thermodynamic study is reported for the coordination reaction of three new metal imidazolate complexes of unsymmetrical tetradentate schiff bases and four substituted imidazoles with zinc meta-substituted tetraphenylporphyrins (ZnT(*m*-X)PP, X=NO<sub>2</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub>, H, CH<sub>3</sub>) in dichloromethane solvent by spectrophotometric technique. The isosbestic behavior is exhibited in the region between 450 nm and 700 nm. The equilibrium constants *K* at 25 °C were determined by the method of Rose-Drago. It was found that the stoichiometric number is unity for all 35 coordination reaction systems studied. A Hammett linear relationship exists between the ratio  $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  or equilibrium constant and the Hammett constant of substituents on the phenyl ring of porphyrin.

**Keywords:** Zinc meta-substituted tetraphenylporphyrin, Metal schiff base, UV-Vis spectra, Axial coordination reaction, Equilibrium constant, Hammett linear relationship