

取代四苯基卟啉锌与金属 Schiff 碱配合物 轴向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)

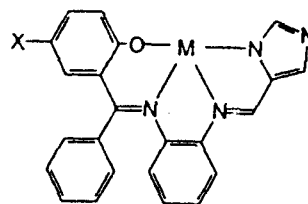
摘要 用紫外-可见光谱和 Rose-Drago 数据处理方法对多种新型空间不对称含咪唑基团金属 Schiff 碱配合物与对取代四苯基卟啉锌 $[\text{ZnT}(p\text{-X})\text{PP}]$ 轴向配位反应平衡常数进行了测量. 研究了配体和卟啉上取代基、反应温度等因素对平衡常数的影响, 发现各配体与锌卟啉配位反应的平衡常数与卟啉环上取代基的 Hammett 参数之间存在线性自由能关系. 在二氯甲烷中, 利用温度系数法测量了反应体系的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$.

关键词 金属卟啉, Schiff 碱配合物, 紫外-可见光谱, 配位反应, 平衡常数

金属卟啉与含氮有机小分子的轴向配位反应广泛用于血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素 c 等生物大分子的模型研究, 然而, 关于金属卟啉与金属配合物轴向配位反应研究的报道却很少.

无论是金属卟啉还是金属 Schiff 碱的研究, 都不是新兴的课题, 但把两者结合在一起来研究却别具新意. 这一结合抛弃了以往以简单有机小分子与金属卟啉相互作用模拟生物大分子的传统模式, 引进了第二个金属核. 另一方面, 有些生物酶的分子中含有多种金属核, 例如细胞色素 c 氧化酶^[1]和超氧化歧化酶^[2]等, 因此, 研究金属卟啉与金属 Schiff 碱的轴向配位反应, 不仅拓宽和深化了金属卟啉轴向配位反应的研究, 而且可以把这一体系作为生物大分子的模型体系加以研究, 以便帮助人们深入了解含多个金属核生物大分子的结构、生物功能及其相互关系.

本文的工作是关于对取代四苯基卟啉锌 $[\text{ZnT}(p\text{-X})\text{PP}]$ 与含咪唑基团金属 Schiff 碱配合物 $\text{MIm}(p\text{-X})$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{H}$; 分子结构如下图所示) 轴向配位反应热力学性质的研究.



$\text{MIm}(p\text{-X}); \text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{H}$

1 实验

1.1 试剂

金属 Schiff 碱配合物参照文献[3]的方法合成, 使用前用乙醇重结晶. 咪唑为市售分析纯试剂, 并重结晶提纯. 锌卟啉按文献[4,5]的方法合成, 产品以氯仿为洗脱剂, 采用柱层析法提纯至少两次, 120℃干燥过夜, 产品通过元素分析和核磁共振谱检测. 热力学实验用溶剂按文献

[6]的方法处理.

1.2 紫外-可见光谱的测量

紫外可见光谱仪为 Shimaduz UV-240, 并配有 Shimaduz TB-84 恒温槽. 使用 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 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, 在一定温度和波长下测量体系的吸光度.

1.3 数据处理

本文采用 Rose-Drago 方法^[7]测量配位反应平衡常数. 对在扫描范围内没有吸收的配体与金属卟啉发生 1:1 配合的反应有如下关系:

$$1/K = (A_e - A_o) / (\epsilon_2 - \epsilon_1) - c_o - c_L + c_o c_L (\epsilon_2 - \epsilon_1) / (A_e - A_o) \quad (1)$$

式中: K 表示反应的平衡常数, A_o 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_o 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.

在式(1)中只有 K 和 ϵ_2 是未知量, 其余各量均可直接测量. 利用解方程组的方法去获取平衡常数是不可取的, 一是不直观, 二是对于精度不好的某些实验数据来说, 方程可能是无解的. 作图法较直观易辨, 实用性好, 我们实验数据处理采用作图法.

我们绘制的实验曲线, 即 $1/K$ 对 $\Delta\epsilon = (\epsilon_2 - \epsilon_1)$ 作图, 搜寻 $\Delta\epsilon$ 不同的值域范围, 找到曲线的交点, 通过计算交点的平均值, 便得到反应的平衡常数. 这种方法的工作量很大, 并且对实验操作要求很高. 反应加合比例的确定问题, 这一处理过程本身就是有效的证明方法, 因为, 对于非 1:1 加合的反应, 利用上式不能得到汇交点. 本文对锌卟啉配位体系的热力学研究工作, 主要使用这种方法处理数据. 本文给出的平衡常数数据为至少两次平行测量的平均值.

反应的标准摩尔焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和反应的标准摩尔熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 是通过“温度系数法”获得的, 即, 根据 Van't Hoff 方程:

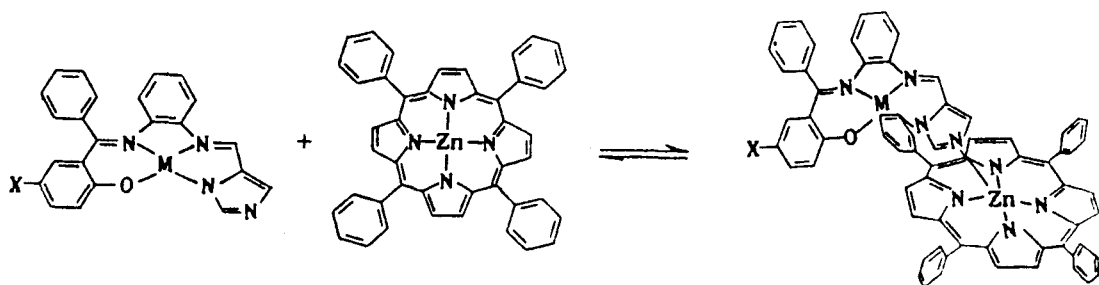
$$\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + \Delta_r S_m^\ominus / R \quad (2)$$

以不同温度下反应平衡常数的对数 [$\ln K^\ominus, K^\ominus = K / \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$] 对反应温度的倒数 ($1/T$) 作图, 通过线性回归得到直线的斜率和截距获得体系的焓变和熵变数值.

2 结果讨论

2.1 配位反应体系的吸收光谱变化情况

25℃下, 含一定 ZnTPP 浓度和不同配体浓度的配合平衡溶液体系的典型紫外可见光谱变化如图 1 所示. 这一光谱变化和 ZnTPP 与 CuIm(*p*-Cl)^[8], *N*-MeIm^[9] 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 (547nm) 谱带强度减小并红移, α (585nm) 谱带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^[8]. 体系在 450~650nm 范围内存在四个等吸光点, 这说明体系中存在两个吸光物种, 即金属卟啉及其配合产物. 由于反应的光谱变化情况与关于锌卟啉与含氮配体反应的光谱变化基本相同, 另一方面, 金属 Schiff 碱 CuIm(*p*-Cl) 与 FeTPP 配位反应产物结构的研究成果^[10] 及锌卟啉单配合产物结构的研究报道^[11], 说明体系发生了相同类型的配合反应 (示意如下):



在 $\lambda = 564\text{nm}$ 处检测 ZnTPP 与 $\text{CuIm}(p-\text{Cl})$ 反应体系中各不同配体浓度的平衡体系的吸光度,利用式(1)绘制 $1/K$ 对 $\Delta\epsilon$ 曲线(如图 2 所示),求出 K 值.从图中曲线交于一点亦证实体系中发生 1:1 配位反应^[7].

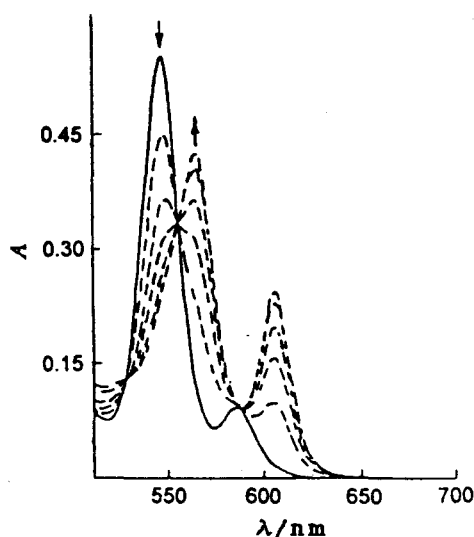


图 1 在 25°C 下, CuIm 与 ZnTPP 在二氯甲烷中反应的光谱变化

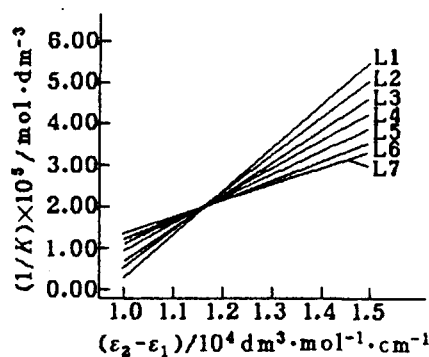


图 2 25°C 下, ZnTPP 与 $\text{CuIm}(p-\text{Cl})$ 在丙酮中反应的 $1/K - \Delta\epsilon$ 图

2.2 溶剂的影响

本文在七种溶剂中考察了锌卟啉配位反应的热力学平衡性质, ZnTPP 与咪唑金属 Schiff 碱的反应在各种溶剂中具有相似的电子光谱变化,其平衡常数列于表 1.

表 1 25°C 下, ZnTPP 与配体反应的平衡常数 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$)

配体	$\text{CO}(\text{CH}_3)_2$	CH_2Cl_2	CHCl_3	C_6H_6	C_7H_8
Im	1.36×10^4	2.49×10^4	2.76×10^3	4.01×10^4	4.00×10^4
$\text{CuIm}(p-\text{Cl})$	5.08×10^4	1.22×10^5	1.51×10^3	1.51×10^5	1.59×10^5

从表中弱配位性溶剂丙酮的平衡常数数据,以及我们发现在 DMF, DMSO 不发生配位反应的实验事实可以看出,配位性溶剂由于直接参与配位反应的竞争而使平衡常数比非配位性溶剂中小.三氯甲烷比较特殊,这是由于它是良好的氢键试剂^[12],溶剂分子中极性的氢原子与配体中用以与金属卟啉配位的氮原子之间的氢键作用,使得配体配位能力下降.表中数据还表明,溶剂性质对铜 Schiff 碱配位能力的影响与咪唑是相似的.利用 Rose-Drago 方法,根据 564.7

nm 处体系吸光度测量,求 ZnTPP 与 CuIm(*p*-Cl)在丙酮中配位反应平衡常数绘制的 $1/K - \Delta\epsilon$ 曲线如图 2 所示.

2.3 卟啉上取代基的影响

ZnTPP 与 Im, CuIm(*p*-Cl)和 CuIm(*p*-Br)等配体在二氯甲烷中反应的平衡常数数据及卟啉环上取代基的 Hammett 参数(σ)列于表 2 中.

表 2 25℃ 下, ZnT(*p*-X)PP 与配体在二氯甲烷中反应的平衡常数($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$), 卟啉环上取代基的 Hammett 参数, 及线性自由关系的斜率

配体	<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 $4\sigma = -1.072$	斜率 ρ
Im	4.49×10^4	2.49×10^4	1.72×10^4	1.35×10^4	0.262
CuIm(<i>p</i> -H)	1.26×10^5	6.58×10^4	4.56×10^4	3.98×10^4	0.256
CuIm(<i>p</i> -Br)	1.02×10^5	5.30×10^4	3.76×10^4	3.02×10^4	0.266
CuIm(<i>p</i> -Cl)	2.34×10^5	1.22×10^5	8.86×10^4	6.84×10^4	0.266
NiIm(<i>p</i> -Cl)	1.58×10^5	8.51×10^4	5.87×10^4	4.76×10^4	0.263

上表的数据表明,配体 Im 和各种金属 Schiff 碱配体与对取代四苯基锌卟啉反应平衡常数的次序是 ZnT(*p*-OCH₃)PP < ZnT(*p*-CH₃)PP < ZnTPP < ZnT(*p*-Cl)PP. 这与卟啉环上取代基吸电子能力次序相一致. 这是因为具有较强吸电子能力的取代基降低了卟啉环的电子密度,增强了卟啉中心金属离子的亲电性,从而增大了反应产物的稳定性,使得反应具有较大的平衡常数.

对表中数据进一步分析我们发现,这些配体与各种取代金属卟啉配位反应平衡常数的对数 $\log K^\ominus$ 与取代基的 Hammett 参数(σ)之间,都存在线性关系(相关系数大于 0.98),在锌卟啉与简单含氮配体吡啶^[13]和 3-甲基吡啶^[9]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卟啉与这些配体的配位反应中,取代基的电子效应起主导作用. 图 3 和图 4 给出这一线性自由能关系图(直线的斜率 ρ 值列于表 2).

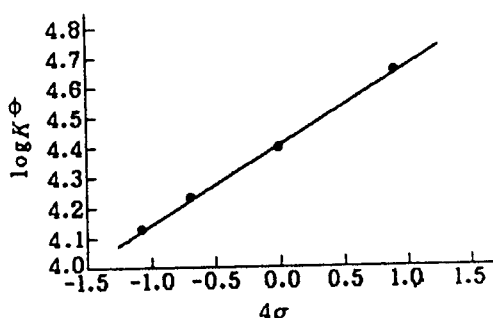


图 3 25℃ 下, ZnT(*p*-X)PP 与 Im 在 CH₂Cl₂ 中反应的线性自由能关系图

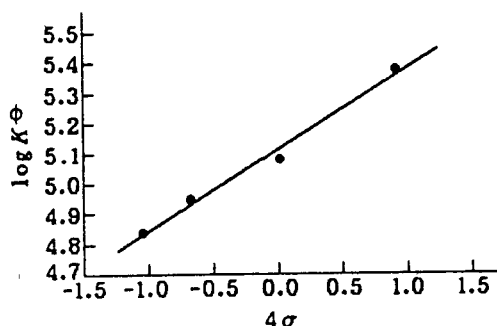


图 4 25℃ 下, ZnT(*p*-X)PP 与 CuIm(*p*-Cl) 在 CH₂Cl₂ 中反应的线性自由能关系图

在配位化学领域内,这一线性自由能关系是普遍存在的^[14],这种线性关系受中心离子种类、离子电荷、空间效应以及溶剂等因素的影响. 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^[13]. 而 ZnT(*p*-X)PP 轴配反应的 ρ 为 0.26 左右. ZnT(*p*-X)PP 对电子效应强的敏感程度是由于锌卟啉 d¹⁰ 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

卟啉环反馈键的缘故^[8].从表中数据还可以看出,各种轴向配体几乎具有相同的 ρ 值,这表示轴向配体对卟啉环电子效应的影响较小.

2.4 轴向配体的影响

金属 Schiff 碱与咪唑配体的数据比较表明,金属 Schiff 碱的亲核性并没有因为中心带正电的金属离子从咪唑基得到电子而减小,反而有所增强.对于金属 Schiff 碱而言,其中心金属离子从配体得到电子使其负电荷增加,从而使体系的稳定性下降,当配体分子具有对称性匹配的空的 π 轨道时,中心金属离子充满电子的 d 轨道就会与配体空的 π 轨道生成反馈 π 键,以分散增加的负电荷^[15].由于这种反馈键的存在,使金属 Schiff 碱分子中咪唑配体的共轭 π 键电子密度增加,从而使金属 Schiff 碱中没有与中心金属离子配位的另一氮原子的亲核性增强.

对于各种金属 Schiff 碱平衡常数的差异,可以从以下几方面来考虑.据文献^[10]报道,此类金属 Schiff 碱具有近平面结构,因此配体上便有条件形成共轭的 π 键,卤素原子既有吸电子的诱导效应,其充满电子的 p 轨道又可以与 π 键共轭,产生给电子共轭效应,由于诱导效应是“短程”的,所以对于在分子另一端有亲核性的氮来说,卤素取代基主要是给电子共轭效应,其次序是 $F > Cl > Br > I$,这样,金属 Schiff 碱的亲核性应是 $CuIm(p-Cl) > CuIm(p-Br)$,因此 $CuIm(p-Cl)$ 与锌卟啉反应的平衡常数较 $CuIm(p-Br)$ 大.按照这样的考虑, $CuIm(p-H)$ 与锌卟啉反应的平衡常数应该比 $CuIm(p-Br)$ 小,然而事实却相反,这可能是 $CuIm(p-H)$ 结构与带卤素取代基金属 Schiff 碱不同,它的空间阻碍较小,使得与锌卟啉反应的平衡常数大于 $CuIm(p-Br)$. $NiIm(p-Cl)$ 和 $CuIm(p-Cl)$ 与锌卟啉反应平衡常数的差异,我们认为主要是配合物中心离子与 π 配体反馈键的强度不同所致.

2.5 温度的影响

温度的影响能够判断反应热效应,也能够得到反应的熵变化情况.表 3 列出了在 CH_2Cl_2 中不同配体与金属卟啉 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 与配体在二氯甲烷中反应的热力学数据

配体	20℃	25℃	30℃	35℃	$\Delta_r H_m^\ominus$ (kJ/mol)	$\Delta_r S_m^\ominus$ J/(K·mol)
Im	3.37×10^4	2.49×10^4	2.11×10^4	1.64×10^4	-34.9	-32.6
$CuIm(p-H)$	8.42×10^4	6.58×10^4	5.12×10^4	3.97×10^4	-37.6	-33.9
$CuIm(p-Br)$	6.94×10^4	5.30×10^4	4.45×10^4	3.51×10^4	-33.3	-21.1
$CuIm(p-Cl)$	1.37×10^5	1.22×10^5	8.35×10^4	6.32×10^4	-40.5	-39.1
$NiIm(p-Cl)$	1.06×10^5	8.51×10^4	5.77×10^4	4.63×10^4	-43.1	-50.7

上表的数据说明,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的能量降低而放出能量,所以 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为负.配位反应是物种数减少的过程,所以 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为负.文献^[8]中谈到金属卟啉与含氮配体配位反应的平衡常数的差别可能主要由熵的差别引起的观点.从我们的工作来看,体系熵变的相对变化率确要比焓变大,尤其在金属 Schiff 碱咪唑的比较中表现得尤为突出.

参考文献

- 1 J. S. Richardson, K. A. Thomas, D. C. Richardson, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1975**, *63*, 986.
- 2 M. F. Tweedle, L. J. Wilson, L. Garcia - Iniguez, G. T. Babcock, G. Palmer, *J. Biol. Chem.*, **1978**, *253*, 8065.
- 3 R. Atkins, G. Brewer, G. Kokot, G. M. Mockler, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 127.
- 4 A. D. Alder, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 476.
- 5 A. D. Alder, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, *32*, 2443.
- 6 D. D. 佩林, W. L. F. 阿马里戈, D. R. 佩林著, 时雨译, “实验室化学药品的提纯方法”(第二版), 化学工业出版社, 北京, **1987**.
- 7 N. J. Rose, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 6138.
- 8 J. B. Copper, C. T. Brewer, G. Brewer, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *129*, 25.
- 9 G. A. McDermott, F. A. Walker, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *91*, 95.
- 10 C. A. Koch, C. A. Reed, G. Brewer, N. P. Rath, W. R. Scheidt, G. Gupta, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7645.
- 11 D. M. Collins, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 3761.
- 12 F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5552.
- 13 G. C. Vogel, B. A. Beckmann, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 483.
- 14 Y. T. Chen, *Coord. Chem. Revs.*, **1987**, *79*, 257.
- 15 F. 巴索洛, R. G. 皮尔逊著, 陈荣悌, 姚允斌译, “无机反应机理”, 科学出版社, 北京, **1987**.

Thermodynamic Study of Coordination Reactions of Parasubstituted Zinc Tetraphenylporphyrins with Metallic Schiff Base Complexes

CHEN Hong - Wei ZHU Zhi - Ang* RUAN Wen - Juan
ZHANG Zhi - Hui CHEN Zheng - Hua CHEN Rong - Ti

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

Abstract Equilibrium constants for reactions of $\text{ZnT}(p-X)\text{PP}$ (parasubstituted zinc tetraphenylporphyrins) with ligands of schiff base complex in CH_2Cl_2 and several other solvents have been measured by visible spectral techniques, and determined by the method of Rose - Drago. Electronic effects in metalloporphyrins and effects of ligands, temperature and solvents were researched. It was found that the equilibrium constants for reactions of $\text{ZnT}(p-X)\text{PP}$ with ligands follow Hammett equation. The enthalpies and the entropies of reactions were obtained from the plots of $\ln K^\ominus$ vs. $1/T$.