

文章编号:1000-582X(2001)06-0146-03

·研究简报·

四苯胼卟啉与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 配合反应的动力学研究

王林, 宋仲容

(渝西学院 化学系, 重庆 永川 402168)

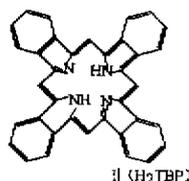
摘要:利用光度法对平面结构的四苯胼卟啉与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 反应的动力学进行了研究。结果表明:两种金属离子对卟啉的反应是准一级的,测出不同温度下速率常数,从而求得了其反应的活化能 $E_{\text{Cu}^{2+}}$ 为 68.79kJ/mol, $E_{\text{Zn}^{2+}}$ 为 56.90kJ/mol。

关键词:四苯胼卟啉;金属配合物;动力学

中图分类号:O 643.12

文献标识码:A

卟啉与金属离子的配合反应动力学研究,虽已有许多报导^[1],但过去所用的卟啉大多为四苯基卟啉或其衍生物,这些分子由于共平面效果较差,均有一定的空间阻碍作用,影响金属离子与其配位的速度。然而,作为电子给出体的卟啉类化合物,往往需要它有更好的共平面共轭大 π 键,以提高它的给电子能力。为此,合成了平面结构的四苯胼卟啉,其结构如下:



用光度法对它与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 络合反应的动力学进行了跟踪。反应在金属离子大大过量下进行。结果表明:对卟啉来说反应是准一级的, Zn^{2+} 反应比与 Cu^{2+} 的反应速度快,但均比四苯基类卟啉的反应速度快。这表明,平面结构的四苯胼卟啉将有助于金属的离子的配合。

1 实验

在装有恒温器的 721 分光光度计上进行测定。比色皿用 1 cm 的玻璃皿,测定波长是四苯胼卟啉的吸收波长,均为 680 nm。实验所用试剂均为分析纯,DMF 使用前重蒸、干燥。卟啉为自制。

反应液均为棕色容量瓶配制,DMF 为溶剂,浓度分别为: $\text{Cu}(\text{Ac})_2: 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $\text{Zn}(\text{Ac})_2: 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$;卟啉原溶液为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,用时再取一定量上述溶液,按需要进行稀释。

将一定体积的卟啉的 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、卟啉的 DMF 溶液,分别在反应温度下恒温 10 min,迅速混合,记录 A 值。然后每隔一定时间,记录一次 A 值。测定条件及结果分别列入表 1~4。

1) 反应温度: 80°C , $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 浓度: $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, H_2TBP 分别为: 3.0×10^{-5} , 4.0×10^{-5} , $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。其吸光度 A_1 、 A_2 、 A_3 表示,测定不同时间下的 A 值如表 1 所示。

表 1 四苯胼卟啉与 Cu^{2+} 配位反应结果 I

t/min	5	10	15	20	25	30	35	100	105	110	115
A_1	0.255	0.215	0.190	0.180	0.172	0.168	0.152				
A_2	0.380	0.315	0.295	0.280	0.276	0.274	0.272	0.188	0.180	0.175	0.170
A_3	0.802	0.770	0.670	0.660	0.630	0.610	0.590	0.495	0.480	0.475	0.472
t/min	120	125	130	165	170	175	180	185	190	195	
A_1				0.05	0.048	0.042	0.038	0.035	0.031	0.030	
A_2	0.155	0.150									
A_3	0.469	0.466	0.464								

收稿日期:2001-06-07

作者简介:王林(1960-),男,重庆大足人,副教授、硕士,主要研究方向:有机化学。

2) $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 浓度: $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, H_2TBP 浓度: $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 反应温度分别为: 65°C 、 85°C 、 90°C , 对应吸光度分别为 A_4 、 A_5 、 A_6 , 测其不同温度和不同时间下的 A 值, 如表 2 所示。

表 2 四苯吡啶与 Cu^{2+} 配位反应结果 II

t/min	5	10	15	20	25	30	35	80	90	100	105	115	125
A_4	0.260	0.245	0.225	0.205	0.178	0.165	0.158	0.056	0.050	0.050			
A_5	0.295	0.270	0.242	0.218	0.192	0.175	0.160				0.060	0.055	0.055
A_6	0.315	0.275	0.225	0.178	0.145	0.120	0.098	0.052	0.052				

3) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 浓度: $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 反应温度: 75°C , $0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 对应吸光度分别为 A_1 、 A_2 、 A_3 , 测其不同时间下的 A 值, 见表 3。

表 3 四苯吡啶与 Zn^{2+} 配位反应结果 I

t/min	5	10	15	20	25	30	35	t_1	175	185	190	195
								t_2	125	135	145	155
								t_3	145	155	165	175
A_1	0.430	0.400	0.340	0.322	0.308	0.300	0.293		0.118	0.113	0.102	0.100
A_2	0.485	0.370	0.355	0.325	0.295	0.275	0.250		0.185	0.181	0.178	0.175
A_3	0.440	0.380	0.320	0.285	0.275	0.268	0.260		0.171	0.169	0.166	0.165

4) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 浓度: $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, H_2TBP 浓度: $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 反应温度分别为: 65°C 、 80°C 、 85°C , 对应吸光度分别为 A_4 、 A_5 、 A_6 , 测其不同温度不同时间下的 A 值, 见表 4。

表 4 四苯吡啶与 Zn^{2+} 配位反应结果 II

t/min	5	10	15	20	25	30	35	t_1	165	175	185	195
								t_2 <td>135</td> <td>145</td> <td>155</td> <td>150</td>	135	145	155	150
								t_3 <td>120</td> <td>130</td> <td>140</td> <td>150</td>	120	130	140	150
A_4	0.620	0.590	0.560	0.485	0.478	0.430	0.390		0.238	0.235	0.232	0.230
A_5	0.455	0.435	0.390	0.285	0.260	0.215	0.195		0.121	0.196	0.189	0.185
A_6	0.415	0.390	0.325	0.282	0.262	0.245	0.230		0.085	0.083	0.080	0.075

2 结果与讨论

1) 反应均在 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 大大过量的条件下进行。由实验得知, 在该条件下, 自由吡啶与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的反应是一级反应, 反应速率 $V = K_{\text{obs}}[P]$ 。式中 P 为吡啶的浓度; K_{obs} 为表观速率常数, 它是金属离子浓度的函数, 根据 Guggenheim 方法^[2] 计算得到。

2) 在 80°C , 固定 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的浓度 ($4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 并在 70°C 下固定 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的浓度 ($2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), 改变配体的浓度 (H_2TBP : $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)。求得它们的表观速率常数分别为:

$$K_{\text{obsCu}^{2+}} = 1.55 \times 10^{-2} \text{ min/L}$$

$$K_{\text{obsZn}^{2+}} = 2.43 \times 10^{-2} \text{ min/L}$$

可以看出, 改变配体浓度, 不影响速率常数。

同样的方法, 固定 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 浓度 ($4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 浓度 ($2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 以及吡啶浓度:

[$4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (对 Cu^{2+}) 和 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (对 Zn^{2+})], 并改变温度, 测得不同温度下的 K_{obs} 如下:

表 5 不同温度下的 $K_{\text{obsCu}^{2+}}$

$t/^\circ\text{C}$	65	80	85	90
$K_{\text{obsCu}^{2+}}$	2.54×10^{-3}	1.55×10^{-2}	3.83×10^{-2}	5.88×10^{-2}

表 6 不同温度下的 $K_{\text{obsZn}^{2+}}$

$t/^\circ\text{C}$	65	80	85	90
$K_{\text{obsZn}^{2+}}$	8.75×10^{-3}	2.43×10^{-2}	4.31×10^{-2}	5.26×10^{-2}

用 $-\ln K_{obs}$ 对温度的倒数 ($1/t$) 作图, 得一条直线, 由斜率求得它们在上述各条件下的一级反应活化能分别为:

$$E_{Cu} = 68.79 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{Zn} = 56.9 \text{ kJ/mol}$$

由上数据可知, 对同一种卟啉来说, 相同条件下, Zn^{2+} 比 Cu^{2+} 反应速度要快 ($E_{Cu} > E_{Zn}$), 这可能是因为 Cu^{2+} 的体积比 Zn^{2+} 大的缘故, Cu^{2+} 更难进入卟啉环。但对平面结构的四苯基卟啉而言, 均比四苯基卟啉类反应快^[3,4], 这完全可能是它的空间位阻小之故, 平面结构交更有助于金属离子的进入。可以预期, 这种平

面结构对卟啉作为电子给出体总是有利的。

参考文献:

- [1] 李飞跃, 任建国, 秦子斌. 无机化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1986. 41.
- [2] 金家骏. 液相反应动力学原理[M]. 上海: 上海科技出版社, 1984.
- [3] 黄素秋, 张克凌, 陈敏东, 等. 双卟啉的合成及其与钴离子的络合反应[J]. 有机化学, 1989, (9): 321 ~ 324.
- [4] 黄素秋, 李三军, 陈琼, 等. 卟啉化合物的研究[J]. 化学学报, 1992, 50: 139 ~ 144.

Dynamics in Cu^{2+} 、 Zn^{2+} Coordinate Reaction of Tetrabenzoporphyrine

WANG Lin, SONG Zhong-rong

(Dep of chemistry, Chongqing Normal College, Yongchuan, Chongqing 402168, China)

Abstract: The dynamics of the reactions between tetrabenzoporphyrine of plane structure and there metals was studies by spectrophotometric method. Some reaction constants and activation energies of Cu and Zn were determined. (reaction order: quasi - first order; activation energies: $E_{Cu^{2+}} = 68.79 \text{ kJ/mol}$; $E_{Zn^{2+}} = 59.90 \text{ kJ/mol}$)

Key words: tetrabenzoporphyrine; metal complex; dynamics

(责任编辑 吕赛英)

·下期论文摘要预告·

力学方法在植物学研究中的应用及其进展

阳小成, 王伯初, 段传人, 车晓彦, 贾毅

(重庆大学 生物工程学院, 重庆 400044)

摘要: 综述了目前部分力学方法在传统植物学研究中的应用概况及有关研究的进展情况。分别简要阐述了机械振荡、强(超)声波、电(磁)场和微重力等环境应力因子对植物生长发育过程的影响, 以及植物在此应力作用下的相关应激效应(正效应或负效应); 论述了环境应力作用下植物在组织或细胞水平上的微观生物学效应及其可能的作用机理; 提出了植物力学在本世纪初将重点研究的几个主要问题, 特别是 Ca^{2+} 作为第二信使的作用机理的深入研究意义更大; 展望了植物力学这一新兴的边缘学科今后的发展趋势和良好的应用前景。

关键词: 力学方法; 植物力学; 环境应力; 生物学效应