维普资讯 http://www.cqvip.com



第1期 1998年3月 无机化学学报 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Vol. 14, No. 1 March, 1998

G(I)、 $\pi(I)$ 离子催化四苯基卟啉锌(I)的 G(I) 生成反应动力学研究

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

在二甲基甲酰胺和水混合溶剂中及在大阳离子 M(1)(M(1)=Cd(1)、Hg(1))的催化下,用 分光光度法研究了四苯基卟啉锌 Zn(1)TPP 的生成反应动力学,提出了反应机理:

 $M(1) + H_2 TPP \xrightarrow{K_2} M(1) * H_2 TPP \quad M(1) * H_2 TPP + Zn(1) \xrightarrow{k_3} Zn(1) TPP + M(1) + 2H^+$

 $Zn(1)+H_2TPP \xrightarrow{K_1} Zn(1) * H_2TPP Zn(1) * H_2TPP \xrightarrow{k_1} Zn(1)TPP+2H^+$

 $Z_n(\mathbf{I}) * H_2TPP + Z_n(\mathbf{I}) \xrightarrow{k_2} Z_n(\mathbf{I})TPP + Z_n(\mathbf{I}) + 2H^+$

研究了温度对反应动力学参数的影响,求得各平衡步的 ΔrH_m^n , ΔrS_m^n 及其他基元反应的活化参数 $\Delta^{\neq}H_m$, $\Delta^{\neq}S_m$ 。



金属卟啉具有重要的生物功能。研究其生成反应动力学、机理和条件,对理解血红素、肌红 蛋白、叶绿素等在生物、植物体内的活动机理十分重要^[1]。对金属卟啉生成反应动力学已进行 了许多研究^[2],有关大阳离子催化金属离子嵌入卟啉的反应也有报道。Tabata^[3]利用 Hg(I)、 Cd(I)、Pb(I)离子加速 Mn(I)离子嵌入水溶性四磺酸基对位取代苯基卟啉 H₂TPPS₄ 的性 质,测定金属卟啉的稳定常数和痕量的 Hg(I)、Cd(I)、Pb(I)离子,提出了反应机理。Hambright^[4]研究了 55 种卟啉与 Zn(I)离子在 DMF 中的生成反应动力学,提到 Zn(I)/Cd(I) TPP 的交换反应和 Hg(I)离子的催化,但没有进行定量的动力学研究。本文在前人^[2~4]工作 的基础上,系统、定量地研究了 Cd(I)、Hg(I)离子催化 Zn(I)与 H₂TPP 的生成反应动力学。

1 实验部分

1.1 试剂

四苯基卟啉 H₂TPP 按文献^[5]合成,经紫外可见光谱、核磁波谱鉴定。元素分析理论值(实-验值)(1%),C:85.97(85.85),H:4.92(4.96),N:9.11(8.96)。试剂 Zn(NO₃)₂・6H₂O、Cd(NO₃)₂・4H₂O、HgCl₂和 KNO₃ 经重结晶。DMF 的处理和储存方法同文献^[6]。Zn(NO₃)₂・6H₂O、6H₂O。用 EDTA 标定准确浓度。

* 通讯联系人。

收稿日期:1996-12-09。 收修改稿日期:1997-09-03。

国家自然科学基金,天津自然科学基金资助项目。

第一作者:陈正华,女,34岁,讲师(天津医科大学化学教研室);研究方向:金属卟啉动力学。

• 41 •

1.2 实验方法和数据处理

反应在 Zn(I)浓度大大过量于 H₂TPP 浓度的假一级条件下进行。用 KNO₃ 控制溶液离子 强度为 0.1 mol·dm⁻³。溶剂为二甲基甲酰胺和水(4:1V/V)。使用 Shimadzu UV-240 紫外可 见分光光度计,在 558.5 nm 下测量反应体系吸光度随时间的变化。使用 Shimadzu TB 85 恒温 槽控制温度,精度为±0.1°C。采用 Guggenheim^[7]方法拟合表观速率常数 k_{obs} :

 $\ln\left(A_{\rm t}-A'_{\rm t}\right)=$

$$-k_{obs} \cdot t + 常数$$
 (1)

(1)式中 A, A',分别为 t,t+Δt 时刻体系的 吸光度,Δ 一般取四至五倍反应半衰期的时 间。实验数据表明对 H₂TPP 确为一级反应,利 用(1)式求得 k_{obs},其拟合的相关系数均大于 0.998,测量误差在±2%之内。用非线性阻尼 最小二乘法对不同锌浓度的 k_{obs}进行拟合,求 得前置平衡常数和基元反应的速率常数。

2 结果与讨论

2.1 Zn(I)TPP 的生成反应

 $Zn(I) + H_2TPP \longrightarrow Zn(I)TPP + 2H^+$ (2)

在不同温度下,固定 H₂TPP 浓度(4.80× 10⁻⁵ mol·dm⁻³),改变 Zn(I)浓度(>2.00× 10⁻² mol·dm⁻³),测量 Zn(I) TPP 生成反应 的吸光度随时间的变化,如图 1 所示。求得 koos 与[Zn(I)]的关系。研究发现:koos与[Zn(I)] 成直线关系,相关系数,分别为:0.997(35.

0℃)、0.999(40.0℃)、0.996(45.0℃)、0.999(50.0℃)。 根据实验结果和文献^[4]提出反应机理(机理 I):

$$Z_{n}(\mathbf{I}) + H_{2}TPP \stackrel{K_{1}}{\longleftarrow} Z_{n}(\mathbf{I}) * H_{2}TPP$$
(3)

$$Zn(\mathbb{I}) * H_2 TPP \xrightarrow{*} Zn(\mathbb{I}) TPP + 2H^+$$
(4)

$$Zn(\mathbb{I}) * H_2 TPP + Zn(\mathbb{I}) \xrightarrow{*_2} Zn(\mathbb{I}) TPP + Zn(\mathbb{I}) + 2H^+$$
(5)

此机理的表观速率常数为:

$$k_{\text{obs}} = (k_1 K_1 [\text{Zn}(\mathbb{I})] + k_2 K_1 [\text{Zn}(\mathbb{I})]^2) / (1 + K_1 [\text{Zn}(\mathbb{I})])$$
(6)

 K_1 为前置平衡步的平衡常数, k_1 和 k_2 为基元反应的速率常数。当[Zn(I)]较高, 且 K_1 [Zn(I)]シ1时,该式可简化为:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2 [Zn(\mathbf{I})] \tag{7}$$

根据(7)式,对实验数据进行拟合,求得 k₁ 和 k₂,列于表 1。根据动力学 Eyring 公式:

$$\ln(k/T) = -\Delta^{\neq} H_{m}/(RT) + \Delta^{\neq} S_{m}/R + \ln[R/(N_{A}h)]$$
(8)

用 $\ln(k/T)$ 对 1/T 作线性回归,求出各基元反应的活化焓 $\Delta^{\neq}H_m$ 、活化熵 $\Delta^{\neq}S_m$,也列于表 1。



图 1 Zn(1)TPP 生成反应吸光度随时间变化的 关系图

Fig. 1 Plot of A vs t for Zn(1)TPP formation reaction

•	42	•
---	----	---

表 1 不同温度下 7n(1) TPP 生成反应的动力学数据

第14卷

Table 1 Kinetic Data of $Zn(1, 1)$ P Formation Reaction at Different Temperature								
<i>t/</i> 'C	35.0	40.0	45.0	50.0	$\Delta^{\neq} H_{m}/(kJ \cdot mol^{-1})$	<i>J</i> ≠ <i>S</i> ^{<i>m</i>} /(J • mol ⁻¹ • K ⁻¹)	r	
$k_1/(10^{-5}s^{-1})$	0.827	1.53	5.20	9. 44	:38.00	105.10	0.990	
$k_2/(10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$	4.92	8.88	15.76	27.24	91.54	7.89	0.990	
r	0.997	0.999	0.996	0. 999				

从表 1 数据可知:随着温度的升高,各步反应的速率常数增加。对于 H₂TPP,当温度从 35.0 C 上升到 50.0 C, k_1 增加 11.4 倍,而 k_2 增加 5.5 倍,可见 k_1 对温度变化更敏感,这是 $\Delta^{\#}H_{m,1} > \Delta^{\#}H_{m,2}$ 的缘故。能量因素 $\Delta^{\#}H_m$ 和混乱度 $\Delta^{\#}S_m$ 对速率常数均有影响,由表 1 可知, $\Delta^{\#}H_m$ 是影响 k 的主要因素。

2.2 Cd(I)离子催化 Zn(I)TPP 生成反应

在 35.0 C, [H₂TPP]=4.80×10⁻⁵ mol · dm⁻³, [Cd(I)]=7.80×10⁻³ mol · dm⁻³的条件 下,改变[Zn(I)](2.40×10⁻³~2.40×10⁻² mol · dm⁻³), 测得 k₀₀与[Zn(I)]的关系, 如图 2 所示。研究发现: k₀₀⁻¹与[Zn(I)]⁻¹成直线关系(r=0.999)。





 $7.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



图 3 不同温度下,kom与[Cd(I)]的关系图 Fig. 3 Plots of kom vs [Cd(I)] at different temperature [Zn(I)]=4.20×10⁻³ mol・dm⁻³ (● 25.0℃ ○ 30.0℃ ▲ 35.0℃ △ 40.0℃)

在不同温度,[Zn(1)]=4.20×10⁻³ mol·dm⁻³的条件下,改变[Cd(I)](1.30×10⁻³~ 1.30×10⁻² mol·dm⁻³),测出 kom与[Cd(I)]的关系,如图 3 所示。进一步研究发现:kom⁻¹与[Cd(I)]⁻¹成直线关종(r 均为 0.999)。

根据实验结果、反应独立共存原理和文献^[3,4],提出 Cd(Ⅰ)离子存在时,Zn(Ⅰ)TPP 生成 反应机理(机理Ⅰ):

$$Cd(\mathbb{I}) + H_2 TPP \xrightarrow{K_2} Cd(\mathbb{I}) * H_2 TPP$$
(9)

$$Cd(\mathbb{I}) * H_2TPP + Zn(\mathbb{I}) \xrightarrow{*_3} Zn(\mathbb{I})TPP + Cd(\mathbb{I}) + 2H^+$$
(10)

$$Zn(\mathbb{I}) + H_2 TPP \stackrel{K_1}{\Longrightarrow} Zn(\mathbb{I}) * H_2 TPP$$
(11)

$$Zn(\mathbb{I}) * H_2 TPP \xrightarrow{\kappa_1} Zn(\mathbb{I}) TPP + 2H^+$$
(12)

· 43 ·

镉(I)、汞(I)离子催化四苯基卟啉锌(I)的生成反应动力学研究

 $k_{obs} = (k_3 K_2 [Cd(\mathbb{I})] + k_1 K_1 + k_2 K_1 [Zn(\mathbb{I})]) \cdot [Zn(\mathbb{I})] / (1 + K_2 [Cd(\mathbb{I})] + K_1 [Zn(\mathbb{I})]$ (14)

当 [Cd(I)]一定时, k_3K_2 [Cd(I)]+ $k_1K_1 + k_2K_1$ [Zn(I)] $\approx k_3K_2$ [Cd(I)](例如: 25.0°C, [Cd(I)]=7.80×10⁻³ mol·dm⁻³, [Zn(I)]=2.40×10⁻³~2.40×10⁻² mol·dm⁻³,(14)式 中的数值依次为: 1.46、6.50×10⁻⁴、1.82×10⁻³~1.82×10⁻²,即 k_3K_2 [Cd(I)] $\gg k_1K_1$, k_2K_1 [Zn(I)])(14)式可简化为:

$$k_{obs} = \frac{k_3 K_2 [Cd(\mathbb{I})] \cdot [Zn(\mathbb{I})]}{1 + K_2 [Cd(\mathbb{I})] + K_1 [Zn(\mathbb{I})]}$$
(15)

上式取倒数: $\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1 + K_2[Cd(\mathbb{I})]}{k_3 K_2[Cd(\mathbb{I})]} \cdot \frac{1}{[Zn(\mathbb{I})]} + \frac{K_1}{k_3 K_2[Cd(\mathbb{I})]}$ 此时, $k_{obs}^{-1} = [Zn(\mathbb{I})]^{-1}$ 成直线关系, 与实验结果一致。当 $[Zn(\mathbb{I})]$ 一定时,(15)式成立(理由 同上), 此时 $k_{obs}^{-1} = [Cd(\mathbb{I})]^{-1}$ 成直线关系, 与实验结果相符。

根据(14)式,用非线性阻尼最小二乘法对图 3 中的各实验点进行拟合,求出动力学数据和 拟合的相对偏差平方和 *S*,,列于表 2。图 3 中的曲线即为拟合曲线,与实验点很好地吻合。当 [Cd(I)]=0 时,机理 I 还原为机理 I,(14)式还原为(6)式,这些均说明所提机理可能是合理 的。

根据 Eyring 公式,求出各基元反应的 △[≠]H_m、△[≠]S_m。根据 Van't Hoff 方程: lnK⁺= - △_rH⁺_m/(RT) + △_rS⁺_m/R (17)

(17)式中 $K^{\bullet} = K/(\text{mol}^{-1} \cdot d^{3}\text{m})$ 为标准平衡常数,用 ln K^{\bullet} 对 1/T 作线性回归,求出前置平 衡步的标准摩尔焓 $\Delta_{r}H^{\bullet}_{m}$ 、标准摩尔熵 $\Delta_{r}S^{\bullet}_{m}$,数值也列于表 2。

t/'C	25. 0	30. 0	35.0	40.0	∆r <i>II</i> ∰/ (kJ•mol−1)	$\Delta_{\mathbf{r}} S \mathbf{f}_{\mathbf{r}} / (\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1})$	$\Delta \neq H_{\rm m}/$ (kJ • mol ⁻¹)	∆≠ <i>S</i> m/ (J•mol−1•K−1)	r
$K_2/(mol^{-1} \cdot dm^3)$	1.10	2.30	4.30	9.90	114.20	441.50			0. 999
	imes 10 ³	×103	imes103	×103					
$K_{\perp}'(mol^{-1} + dm^3)$	524.70	1.20	2.50	4.90	115.40	439.70			0. 999
		× 103	$ imes 10^3$	imes 10 ³					
k₃/(mol−1 • s−1 • dm³)	0. 170	0.348	0. 591	0.860			78.59	5.07	0.995
$k_1/(10^{-6} \cdot s^{-1})$	1.24	3.12	8.27	15.30			138.00	105.10	0. 990
k ₂ /(10-3dm ³ ⋅ mol-1 ⋅ s ⁻¹)	1.45	2.70	4.92	8. 88			91.54	7.89	0. 990
Sy/10-2	2.90	2.10	7.70	2.70					

表 2 在不同温度和 Cd(I)离子存在时,Zn(I)TPP 生成反应的动力学数据 Table 2 Kinetic Data of Zn(I)TPP Formation Reaction at Different Temperature in the Presence of Cd(I)

由表 2 数据可知, $\Delta_r H_{m,1}^*, \Delta_r H_{m,2}^*$ 为正值, 说明前置平衡步是吸热反应, 升高温度有利于其进行。因为中间体 Cd(I) * H₂TPP 和 Zn(I) * H₂TPP 是金属离子凸出卟啉平面的四方锥形结构, 该结构不稳定, 能量高于反应物致使 $\Delta_r H_{m,1}^*$ 和 $\Delta_r H_{m,2}^*$ 均大于零。由于溶剂 DMF 具有较高的 介电常数和偶极矩使带电粒子(Zn(I)、Cd(I))产生强烈的溶剂化作用, 而 Cd(I) * H₂TPP 和 Zn(I) * H₂TPP 中, 金属离子已接近卟啉环的位置, 且与卟啉间的配位键已部分形成, 大大 降低了金属离子的溶剂化作用, 故前置平衡步是熵增加的过程。基元反应(12)是离解过程, 需

吸收较多的能量打断化学键,所以 ^* Hm, 约大。

在 30.0 C, [H₂TPP]、[Zn(1)]、[Cd(1)]一定时,改变反应体系离子强度(KNO₃水溶 液),测得 k_{obs}与[KNO₃]的关系,列于表 3。

表 3 30.0 C时, [KNO,]对 kob的影响 *Table 3 Effect of [KNO,] on kob at 30.0 C

[KNO ₂]/(mol • dm ⁻³)	$k_{abs}/(10^{-3}s^{-1})$	average $k_{ob_1}/(10^{-3}s^{-1})$
0. 02	1.86 2.04	1. 95
0. 10	2.17 2.34	2.26

从表 3 数据可知, kom 随着离子强度的增大而增大。说明在 DMF 和 H₂O 混合溶剂中,离子 强度对反应体系具有动力学的正原盐效应,机理中应有正离子之间的反应存在。在机理 I 中, 基元反应(10)和(13)是正离子之间的反应,与实验结果一致,从另一个方面验证了所提机理可 能是合理的。

2.3 Hg(1)离子催化 Zn(1)TPP 生成反应

实验表明:Hg(I)离子对 Zn(I)/H₂TPP 体系的催化作用规律与前面讨论的 Cd(I)离子 催化作用规律完全一致,拟合曲线与实验点相吻合,见图 4、图 5,拟合所得动力学参数列于表 4。本文认为 Hg(I)离子催化 Zn(I)TPP 生成反应的机理同样遵守机理 I,k_{om}的表达式符合 (14)式。



- 图 4 30.0℃,[Hg(I)]一定时,k_m与[Zn(I)]的关 系图
- Fig. 4 Plot of k_{obs} vs [Zn(1)] at 30.0°C $[Hg(1)] = 9.40 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



图 5 不同温度下 k_{obs}~[Hg(I)]的关系图 Fig. 5 Plots of k_{obs} vs [Hg(I)] at different temperature [Zn(I)]=4.90×10⁻³ mol • dm⁻³ (● 20.0℃ ○ 25.0℃ ▲30.0℃ △35.0℃)

• 45 •

第1期

实验得到 Cd(I)、Hg(I)离子明显加速 Zn(I)TPP 的生成反应。这是由于,根据本文提出的 反应机理(I),当有 Cd(I)、Hg(I)离子存在时,Zn(I)TPP 的生成有两种同时进行的途径, 与机理 I 相比,增加了一条途径。从表 2,4 数据可以看出, k_3 , $k_4 \gg k_1$, k_2 , K_2 , $K_3 > K_1$,可见有 Cd (I)、Hg(I)离子参与的途径更易进行,从而明显加速反应。Cd(I)、Hg(I)离子的半径较大, 中间体 Cd(I) * H₂TPP 和 Hg(I) * H₂TPP 是金属离子凸出卟啉平面的四方锥形结构,该结构 中分子内应力的作用使卟啉环发生变形,这种结构上的形变更有利于 Zn(I)离子的进攻^[3], 从而起到加速 Zn(I)TPP 生成的作用。

表 4 在不同温度及 Hg(1)离子存在时,Zn(1)TPP 生成反应的动力学数据 Table 4 Kinetic Data of Zn(1)TPP Formation Reaction at Different Temperature in the Presence of Hg(1)

<i>ι/</i> ℃	20.0 25.0	30.0	35.0	Δ _t H≜/ (kJ • mol ^{−1})	$\frac{\Delta_t S \underline{h}}{(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1})}$	Δ≠H _m / (kJ•mol ⁻¹)	Δ≠S _m / (J•mol ⁻¹ •K ⁻¹)	7
$\overline{K_3/(\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{dm}^3)}$	1.20 2.20	4.50	7.00	87.59	396.10		·	0.999
	×10 ⁵ ×10 ⁵	$\times 10^{5}$	$ imes 10^5$					
$K_1/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$	252. 30524. 7	0 1.20	2.50	115.40	439.70			0.999
		×103	$ imes 10^3$					
• dm ³)	0.428 0.789	1.34	2.10			76. 93	11.39	0. 999
$k_1/(10^{-6}s^{-1})$	0.467 1.24	3.12	8.27			138.00	105.10	0.990
$k_2/(10^{-3} dm^3)$ • mol ⁻¹ • s ⁻¹)	0.757 1.45	2.70	4.92			91.54	7.89	0. 990
$S_y/10^{-2}$	6.80 4.00	4. 20	6.00					

由表 2,4 可知: $\Delta^{*}H_{m,4} < \Delta^{*}H_{m,3}$ 。Hg(I)离子存在时,反应所需的能量低。因此,Hg(I)离子对 Zn(I)TPP 生成反应的催化作用大于 Cd(I)离子。

参考文献

[1]Lavallee, D. K. Coord. Chem. Rev., 1985, 61, 55.

[2]Dolphin, D. The Porphyrin, Academic press: New York, 1978,5,459.

[3]a. Tabata, M.; Tanaka, M. J. Chem. Soc. Commun., 1985, 42.

b. Tabata, M.; Tanaka, M. Anal. Lett., 1980, 13(A), 427.

c. Tabata, M. Analyst, 1987, 112, 141.

d. Tabata, M.; Tanaka, M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, 1955.

e. Tanaka, M. Pure and Appl. Chem., 1983, 55, 151.

f. Tabata, M.; Miyata, W. Chem. Lett., 1991,785.

g. Tabata, M.; Ozutsumi, K. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1994, 67, 1608.

[4] Robinson, L. R.; Hambright, P. Inorg. Cham. Acta, 1991, 185, 17.

[5]Adler, A. D. J. Org. Chem., 1967, 32, 476.

[6] Perrin, D. D.; Arovego, W. L. F.; Perrin, D. R. 著,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,1987,171.

[7] Moore, J. W. et al Kinetics and Mechanism, 3rd ed, 1981,70.

无机化学学

第14卷

THE KINETICS OF FORMATION REACTION OF TETRAPHENYLPORPHYRINATOZINC (I) IN THE PRESENCE OF CADMIUM (I) AND MERCURY (I) ION

报

Chen Zhenghua Zhu Zhiang Chen Hongwei Zhang Zhihui Ruan Wenjuan Chen Rongti (Department of Chemistry, NanKai Unwersity, Tianjin 300071)

Kinetics of formation reaction of tetraphenylporphyrinatozinc (\mathbb{I}) in mixture of DMF and H₂O has been studied spectrophotometrically in the presence of large cation M(\mathbb{I}) (M(\mathbb{I}) = cadmium (\mathbb{I}) and mercury (\mathbb{I}) ion). The mechanisms of reaction were prop sed.

$M(I) + H_2 TPP \longrightarrow M * H_2 TPP$	K_2
$M * H_2TPP + Zn(I) \longrightarrow Zn(I)TPP + M(I) + 2H^+$	k_3
$Zn(I) + H_2TPP \longrightarrow Zn * H_2TPP$	K_1
$Zn * H_2TPP \longrightarrow Zn(I)TPP + 2H^+$	k _i
$Zn * H_2TPP + Zn(I) \longrightarrow Zn(I)TPP + Zn(I) + 2H^+$	k_2

The effect of temperature on the reaction has been investigated. The standard molar enthalpy change $\Delta_r H_m^{\Phi}$ and standard molar entropy change $\Delta_r S_m^{\Phi}$ of preequilibrium step and the activation parameters $\Delta^{\neq} H_m$, $\Delta^{\neq} S_m$ of elementary step have been calculated.

Keywords: tetraphenylporphyrin tetraphenylporphyrinatozinc (I) kinetics of formation reaction mechanism of reaction catalysis of Cd(I) and Hg(I) ion