

Meso-四(4-N-苄基吡啶基)卟啉合镍(II)的溶液配位化学研究*

刘志贤 石双群 张建军¹ 宋新芳² 孟民权

(河北师范大学化学系¹ 实验中心² 科研处, 石家庄 050016)

关键词: 镍(II)卟啉, 配位性质, 吸收光谱, ¹H NMR 谱, 比耳定律

卟啉类化合物具有光物理、光化学、生物化学和配位化学等多方面的特殊性质, 并具有多种应用, 尤其是可望在氢能开发方面发挥重大作用, 由此, 近年来对卟啉化合物的研究方兴未艾, 卟啉化合物的电子光谱表现 Soret 带和 Q 带是其基本特征, 通常, 金属卟啉的 Soret 带为很强的单峰, 而常温实验中发现 meso-四(4-N-苄基吡啶基)卟啉合镍(II)(简称 NiTMPyP, 图 1)的 Soret 带却为交叠的双峰, 且发现该峰的形态对温度敏感. NiTMPyP 是水溶性卟啉. 在水溶性卟啉的研究中, 金属卟啉的聚合现象是极为常见的; 对以开壳层金属为中心离子的金属卟啉, 中心离子的配位数又是可变的. NiTMPyP 的交叠吸收峰出现是否与卟啉的这些性质有关? Pasternack 曾报导^[1], meso-四(4-N-甲基吡啶基)卟啉合镍(II)(简称 NiTMPyP, 图 1)在水溶液中以四、六配位平衡存在. 本文通过比耳定律实验、变温电子吸收光谱、变温 ¹H NMR 谱及磁性测定研究了水溶液中 NiTMPyP 的某些配位化学性质, 对其交叠吸收峰的出现进行了认证.

1 实验部分

1.1 试剂

NiTMPyP 通过卟啉自由碱的非均相嵌入反应制得^[2], 其元素分析结果为: Ni 4.75(4.68)、C 65.63(65.14)、H 5.28(4.82)、Ni 9.49(8.94)(括号内为理论计算值). 实验中所用试剂为分析纯或 NMR 实验专用试剂.

1.2 实验方法

比耳定律实验中, NiTMPyP 溶液均含有 0.1 mol·dm⁻³NH₄Ac 和 0.1 mol·dm⁻³KCl 以控制溶液 pH 值和离子强度分别为 7.0 和 0.1, 25 °C 下测定 448 nm 波长下的吸光度.

变温吸收光谱与比耳定律实验均在日本 Shimadzu 公司配有 TB-85 恒温槽的 UV-3000 分光光度计上测定, NiTMPyP 浓度为 7×10⁻⁶mol·dm⁻³.

变温 ¹H NMR 谱用日本 JEOL FX-90Q NMR 谱仪测定, D₂O 作溶剂, 浓度为 8×10⁻³mol·dm⁻³, 较低温谱的化学位移值经信号放大后得到.

通过 Evans 方法^[3]测定 NiTMPyP 分别在 30 °C 的 D₂O 中及 D₂O-CD₃COCD₃ 中的磁化率, 使用同轴样品管, 以 (CH₃)₄NCl 作标准物. 在 JEOL FX-90Q NMR 谱仪上实验得到 (CH₃)₄N⁺ 的

^1H NMR 峰的内外管频率差, 按文献公式^[3] 计算出 NiTMPyP 的磁化率, 再依公式 $\mu = 2.84\sqrt{\chi_M T}$ 算出 NiTMPyP 的磁矩, 上式中 χ_M 是摩尔磁化率, T 是热力学温度. 该实验以 NiCl_2 校正仪器.

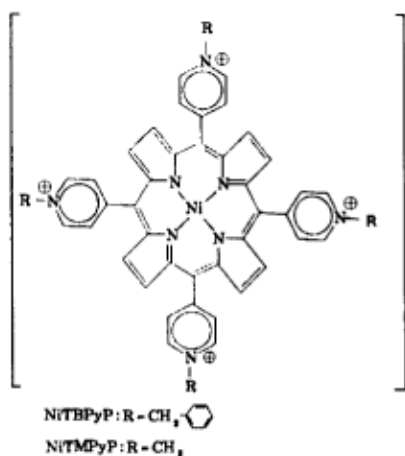


图 1 两 Ni(II) 卟啉的结构
Fig.1 Structure of two porphyrins

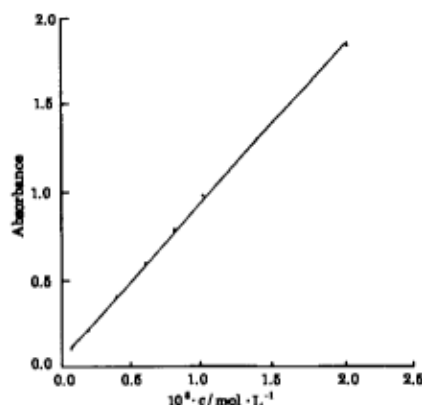


图 2 NiTMPyP 的比耳定律实验
Fig.2 Beer's law for NiTMPyP
pH=7.0, t=25 °C

2 结果与讨论

2.1 比耳定律实验

$8 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NiTMPyP 在 448 nm 的吸光度与浓度的关系能很好地服从比耳定律 (图 2). 由此可以初步判断溶液中可能存在如式 $A \rightleftharpoons B$ 表示的 A、B 总浓度不变的平衡, 这是因为在该平衡状态下

$$c_B = c_A + c_B, \quad K = c_B / c_A$$

$$A = \epsilon_A c_A l + \epsilon_B c_B l$$

由此推得

$$A = c_B l \frac{\epsilon_A + \epsilon_B K}{1 + K} \quad \text{即 } A \propto c_B$$

这仍然是比耳定律的表现形式. 假如溶液中存在如式 $2A \rightleftharpoons A_2$ 表示的聚合平衡, 上述关系式是不存在的, 故该实验结果在一定程度上排除了 NiTMPyP 聚合现象的存在.

2.2 变温电子吸收光谱

0-95 °C、 $7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NiTMPyP 在 Soret 带区的电子吸收光谱如图 3 所示. 随着温度的升高, 450 nm 峰逐渐下降, 同时 423 nm 峰逐渐上升, 在 435 nm 出现等吸收点. 该实验充分表现了 NiTMPyP 电子吸收光谱的温度敏感性, 实质上是表明了 NiTMPyP 所处的平衡具有明显的热效应. 等吸收点的出现进一步证明 NiTMPyP 的水溶液是一总浓度不变的两物种互变平衡体系^[4], 聚合平衡体系具有与之完全不同的光谱特征. 据文献报导^[1], NiTMPyP 在水溶液中存在平面四配位的 NiTMPyP 和六配位 NiTMPyP(H_2O)₂ 的平衡, 两个 H_2O 分子在 Ni(II) 的轴向配位. 本文实验结果初步表明 NiTMPyP 在水溶液中可能具有与 NiTMPyP 相似的存在方式.

2.3 变温 ^1H NMR 谱

顺磁性物质可使 ^1H NMR 谱宽化, 本实验正是利用这一性质来研究水溶液中 NiTMPyP 的磁性随温度的变化. 实验结果表明, 在 5–80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 温度越低 NiTMPyP 卟啉骨架吡咯环 β - 位的 ^1H NMR 峰越宽并移向低场, 在 5 $^{\circ}\text{C}$ 时的化学位移是 33 ppm, 而在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时却为 13.8 ppm, 与抗磁性的卟啉自由碱对应质子的化学位移值 9 ppm 较接近. 图 4 描绘出了表征温度对 NiTMPyP 吡咯环 β - 位质子化学位移影响的部分谱图. 这些结果表明, NiTMPyP 在低温呈顺磁性, 在高温呈抗磁性, 两物种因温度的变化而转化.

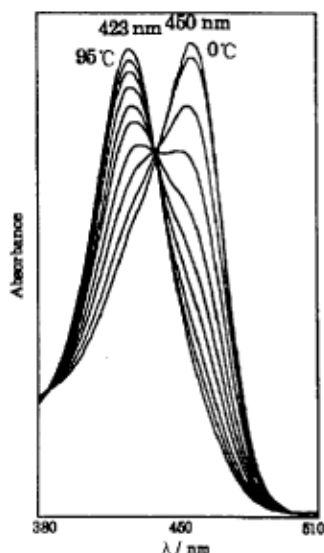


图 3 NiTMPyP 的变温电子光谱
Fig.3 Variable-temperature electronic spectra of NiTMPyP

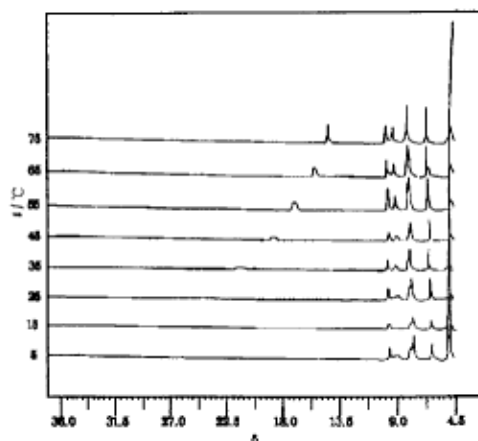
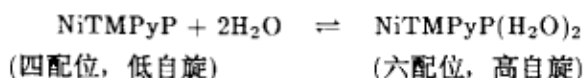


图 4 NiTMPyP 在 D_2O 中的变温 ^1H NMR 谱
Fig.4 Variable-temperature ^1H NMR spectra

根据配位场理论, d^8 构型 Ni(II) 的平面四配位配合物呈低自旋、抗磁性, 其六配位八面体和五配位四方锥配合物呈高自旋、顺磁性. 从文献报导看, 五配位 Ni(II) 卟啉化合物虽有发现, 但绝大多数以六配位存在尤其在高浓度配体溶液中更是如此^[5-7]. 有的五配位 Ni(II) 卟啉只是存在于限量配体溶液中或是先于六配位物种形成或是有氢键等因素影响. Cole^[7] 在文献中明确指出, 五配位构型 Ni(II) 卟啉是相当稀少的. 这可能一定程度上与六配位构型相对于五配位构型具有 $2D_q$ 的结构优选能有关. 本文中 NiTMPyP 作用的是作溶剂的水分子. 由此认为, 与 NiTMPyP 相似, NiTMPyP 在水溶液中以四配位和六配位形式存在, 两个 H_2O 分子可在 Ni(II) 的轴向配位.



2.4 磁性测定

上述平衡的存在可通过磁矩测定进一步证实. 单纯的六配位 Ni(II) 卟啉化合物当具有 3.2 BM 左右的磁矩^[1], 而对于 30 $^{\circ}\text{C}$ 的 NiTMPyP 的 D_2O 溶液, 通过 Evans 方法测得的磁矩仅为 2.07 BM. 这充分表明 2.07 BM 是该溶液中共存的顺磁性与抗磁性两物种磁矩的平均值. 在 $\text{D}_2\text{O}-\text{CD}_3\text{COCD}_3$ 溶液中未观察到 NiTMPyP 的顺磁性迹象, 表明丙酮阻碍了 H_2O 分子在轴向的配

位, 这与 Pasternack 对 NiTMPyP 的研究结果^[1] 十分一致, Pasternack 认为这是 NiTMPyP 易被丙酮溶剂化的结果.

2.5 热力学参数计算

图 3 表明, NiTMPyP 在 0 °C 和 95 °C 具有典型的高斯谱, 由此判定该卟啉的两物种分别在两温度下以单一物种存在. 对于总浓度不变的两物种互变体系, 可通过等吸收点作图法求得各物种的浓度^[8], 进而可求得各温度下轴向配位反应的平衡常数 K . 据范特荷甫等压方程以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图 (相关系数为 0.9978), 求得上述反应的热力学参数: $\Delta H^* = -54.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^* = -178.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{298\text{K}}^* = -1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 该轴向配位反应是焓减、熵减过程, 这分别与该反应中轴向两个新 Ni-O 键的形成和反应后物种数的减少相对应. 由此也可推断, 图 3 中随温度上升而逐渐下降的 450 nm 峰是六配位 NiTMPyP(H₂O)₂ 的吸收峰, 同时上升的 423 nm 峰是四配位 NiTMPyP 的吸收峰. H₂O 分子在轴向配位使 NiTMPyP 的谱带红移, 这是配位后卟啉环上电子密度增加的结果^[9]. $\Delta G_{298\text{K}}^* < 0$ 与室温下 NiTMPyP 呈现交叠吸收峰是吻合的.

3 结论

通过以上对比耳定律实验、变温紫外-可见吸收光谱、变温 ¹H NMR 谱和磁性测定等结果的讨论, 充分表明: NiTMPyP 在水溶液中以抗磁性的四配位和顺磁性的六配位平衡混合物存在, 水分子在 Ni(II) 的轴向配位. 轴向配位反应的热力学参数为 $\Delta H^* = -54.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^* = -178.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{298\text{K}}^* = -1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

参 考 文 献

- 1 Pasternack R F, Spiro E G, Teach M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, 36(3): 599
- 2 刘志贤, 周永治, 段长胜等. 化学通报, 1996, (6): 41
- 3 Evans D F, James T A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1979, (4): 723
- 4 杨 频. 生物无机化学导论, 西安: 西安交通大学出版社, 1991. 144
- 5 Baker E W, Brookhart M S, Corwin A H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86(21): 4587
- 6 Caughey W S, Deal R M, McLees B D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84(9): 1735
- 7 Cole S J, Curthoys G C, Magnusson E A, et al. *Inorg. Chem.*, 1972, 11(5): 1024
- 8 陈国珍, 黄贤智, 刘文远等. 紫外-可见分光光度法 (上), 北京: 原子能出版社, 1983. 167
- 9 Copper J B, Brewer C T, Brewer G. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 129(1): 25

Coordinating Properties of Nickel (II) tetra (4-*N*-benzylpyridyl) porphyrin in Aqueous Solution

Liu Zhixian Shi Shuangqun Zhang Jianjun¹ Song Xinfang² Meng Minquan
(Department of Chemistry, ¹Center of Experiment, ²Department of Science and Research, Hebei Teachers' University, Shijiazhuang 050016)

Abstract Beer's law experiment, variable-temperature spectral experiment of UV-Vis absorption, ¹H NMR, and measurement of magnetic moment were conducted for NiTMPyP in aqueous solution. It was found that Beer's law was obeyed in concentration range 8×10^{-7} – 2×10^{-5} mol·dm⁻³. With the temperature increasing from 0 °C to 95 °C, the isosbestic point appeared at 435 nm and the lowest downfield ¹H NMR peak narrowed gradually and shifted to upfield. The magnetic moment is 2.07 BM in D₂O at 30 °C, but in the D₂O-CD₃COCD₃ mixed solvent there was no evidence for the existence of paramagnetic species. These results show that NiTMPyP exists in aqueous solution as an equilibrium mixture of diamagnetic, four-coordinate nickel (II) and paramagnetic, six-coordinate nickel (II) complexed by water molecules in the axial position. The thermodynamic parameters of the axial-coordinated reaction were $\Delta H^* = -54.8$ kJ·mol⁻¹, $\Delta S^* = -178.6$ J·K⁻¹·mol⁻¹, $\Delta G_{298K}^* = -1.6$ kJ·mol⁻¹.

Keywords: Nickel (II) porphyrin, Coordinate property, Absorption spectrum, ¹H NMR spectrum, Beer's law