

## 超临界二氧化碳中卟啉与钴(II)、镍(II)、锌(II)配合物反应动力学

刘士军<sup>1</sup> 陈启元<sup>1</sup> 舟桥重信<sup>2</sup>( <sup>1</sup>中南大学化学化工学院,长沙 410083; <sup>2</sup>名古屋大学化学系,名古屋,464-8602,日本)

**摘要** 用紫外-可见光谱研究了钴(II)、镍(II)、锌(II)的 1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二酮-二水配合物[M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, M=Co, Ni, Zn]与 5, 10, 15, 20-四(五氟苯基)卟啉[H<sub>2</sub>tpfpp]在超临界二氧化碳中反应生成金属卟啉[M(tpfpp)]的反应动力学. 在金属配合物大大过量时, 反应对卟啉为一级. 其表观一级速率常数随钴(II)、镍(II)配合物的浓度增加先增加、而后趋于稳定, 而表观一级速率常数随锌(II)配合物的浓度增加线形增加. 根据实验事实, 讨论了反应的机理, 得到了相应的热力学和动力学参数.

**关键词:** 过渡金属, 卟啉, 超临界二氧化碳, 反应动力学

**中图分类号:** O642

超临界流体作为一种介质, 其性质可随温度和压强的改变而变化, 因而在物质的萃取分离和反应溶剂等方面的应用已引起人们的广泛兴趣<sup>[1-4]</sup>. 而超临界CO<sub>2</sub>因临界条件温和( $T_c=304.3$  K,  $p_c=7.28$  MPa), 化学稳定、易于纯化、经济、环境友好等优点而受到格外的重视. 在超临界萃取过程中也都涉及到配合物的生成或取代反应, 所以研究超临界流体中的反应动力学具有非常重要的理论意义<sup>[5-6]</sup>. 作为生物和分析化学中的一个重要反应, 金属卟啉在不同溶剂中的生成反应已得到广泛的研究<sup>[7-13]</sup>, 并提出了独特的反应机理<sup>[14-15]</sup>. 由于金属卟啉生成反应相对简单并易于检测, 可作为探针反应来研究超临界流体中的分子相互作用, 但这方面的研究还很少见<sup>[16-18]</sup>.

在超临界二氧化碳中, 5, 10, 15, 20-四(五氟苯基)卟啉(H<sub>2</sub>tpfpp)与 1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二酮-铜(II)一水[Cu(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]反应生成 Cu(tpfpp) 的反应动力学研究已有报道<sup>[16]</sup>, 研究表明在生成Cu(tpfpp)的过程中, 有外圈型中间配合物的形成. 本文研究了超临界CO<sub>2</sub>中H<sub>2</sub>tpfpp与Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>及Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>发生化学反应分别生成Co(tpfpp)、Ni(tpfpp)及 Zn(tpfpp)的反应动力学, 讨论了各反应的机理, 并得到了相应的热力学及动力学参数.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

5, 10, 15, 20-四(五氟苯基)卟啉[H<sub>2</sub>tpfpp, Aldrich Co. 99%], 直接溶解在无水己烷中成一定浓度的溶液待用; 商品钴(II)、镍(II)、锌(II)的 1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二酮配合物(Aldrich Co. 98%)的含水量并不确定[M(hfac)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, M=Co, Ni, Zn], 用 Karl Fischer 法测得商品试剂的含水量都约为 n=4. 将商品试剂在 343 K 的烘箱中干燥 12 h 待用, 用 Karl Fischer 法测得干燥后试剂的含水量都为 n=2; CO<sub>2</sub> (99.99%, Showa Tansan), 直接使用.

### 1.2 动力学测定

用置于 UV-1600 光度计(Shimadzu)中的超临界光谱池进行动力学测定<sup>[17-18]</sup>. 超临界池的体积为 3.43 cm<sup>3</sup>; 光路径为 0.991 cm, 控温精度为±0.2 K, 在实验压强条件下, 24 h 内压强变化为±0.2 MPa.

先将一定量的 H<sub>2</sub>tpfpp 己烷溶液放入超临界池中, 在 338 K 加热至完全除去己烷; 再将一定量的粉末 M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 加到超临界池中, 并在 343 K 保温 1 h; 先关闭超临界池的放气阀, 缓慢充入 0.1 MPa 的 CO<sub>2</sub>, 再关紧进气阀, 缓慢打开放气阀, 此操作重复三次以充分除去池内的空气; 超临界池在实验温度下稳定后, 以 0.1 MPa 的 CO<sub>2</sub> 为空白测定光谱基线; 然后充入 CO<sub>2</sub> 至指定压强, 5 min 后开始测定反应体系的光谱随时间的变化.

实验中, M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 的浓度大大过量于 H<sub>2</sub>tpfpp, 但都小于其溶解度, 反应体系为超临界的

均相体系.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应体系的紫外-可见光谱

在  $M(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  的浓度大大过量时, 反应体系 I [ $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{tpfpp}$ ]、体系 II [ $\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{tpfpp}$ ] 及体系 III [ $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{tpfpp}$ ] 典型的紫外-可见光谱变化分别如图1、图2和图3所示. 反应最终的光谱与单独制备的  $M(\text{tpftp})$  在超临界二氧化碳中的光谱相同, 表明反应体系的产物是  $M(\text{tpftp})$ . 反应体系在某一特定波长的吸光度  $A$  随时间的变化呈典型的指数关系, 这说明三个反应体系对  $\text{H}_2\text{tpfpp}$  都为一级反应.

$$A = A_\infty - (A_\infty - A_0) \exp(-k_{\text{obs}} t) \quad (1)$$

式中  $A_\infty$  及  $A_0$  分别为  $t = \infty$  及  $t = 0$  时的吸光度;  $k_{\text{obs}}$  为条件一级速率常数, 从实验测定的吸光度随时间的关系, 用最小二乘法回归得出.

在 333.3 K 及 30.0 MPa 时, 固定  $\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  的初始浓度为  $1.60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 改变  $\text{H}_2\text{tpfpp}$  的初始浓度从  $2.90 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  至  $14.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 六次实验所得  $k_{\text{obs}}$  值基本不变,  $k_{\text{obs}} = (3.94 \pm 0.20) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 这也表明反应对  $\text{H}_2\text{tpfpp}$  为一级反应.

### 2.2 各反应体系的 $k_{\text{obs}}$ 随金属配合物浓度的变化

在 20.0 MPa 时, 固定  $\text{H}_2\text{tpfpp}$  的初始浓度为  $4.85 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 改变  $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  的初始浓度, 在不同温度下所测定的条件一级速率常数  $k_{\text{obs}}$

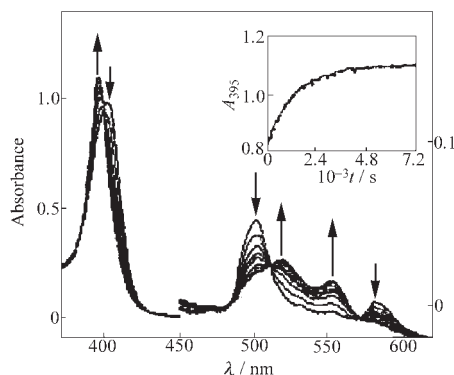


图1 312.2 K 及 20.0 MPa 的超临界  $\text{CO}_2$  中反应体系 [ $\text{H}_2\text{tpfpp} + \text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ] 的紫外-可见光谱

Fig.1 Spectral change of the reaction system of [ $\text{H}_2\text{tpfpp} + \text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ] in  $\text{scCO}_2$  at 312.2 K, 20.0 MPa,  $1.18 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of  $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , and  $4.85 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of  $\text{H}_2\text{tpfpp}$

The spectra at  $t=4, 10, 20, 30, 40, 60, 80,$  and  $100 \text{ min}$  are depicted. In the inset, the absorbance ( $A_{395}$ ) at 395 nm vs the reaction time ( $t$ ) is plotted.

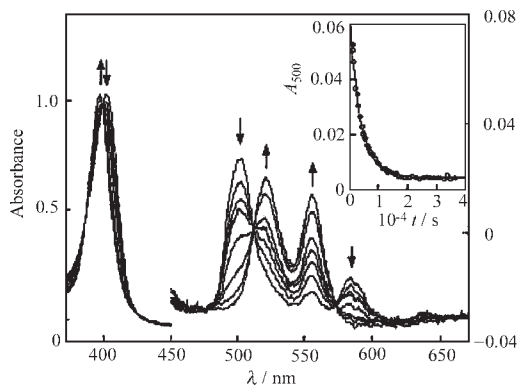


图2 333.3 K 及 20.5 MPa 的超临界  $\text{CO}_2$  中反应体系 [ $\text{H}_2\text{tpfpp} + \text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ] 的紫外-可见光谱

Fig.2 Spectral change of the reaction system [ $\text{H}_2\text{tpfpp} + \text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ] in  $\text{scCO}_2$

conditions: 333.3 K; 20.5 MPa;  $c_{\text{Ni}} = 2.17 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $c_{\text{H}_2\text{tpfpp}} = 4.75 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . The spectra at  $t=10, 20, 30, 40, 60, 120, 240,$  and  $480 \text{ min}$  are depicted. In the inset, the absorbance ( $A_{500}$ ) at 500 nm vs the reaction time ( $t$ ) is plotted.

值如图4所示. 图中用摩尔分数表示  $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  的浓度是为了消除温度和压力的影响<sup>[5]</sup>.

在 20.5 MPa 时, 固定  $\text{H}_2\text{tpfpp}$  的初始浓度为  $4.80 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 改变  $\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  的初始浓度, 在不同温度下所测定的  $k_{\text{obs}}$  值如图5所示.

在 20.5 MPa 时, 固定  $\text{H}_2\text{tpfpp}$  的初始浓度为  $2.85 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 改变  $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  的初始浓度, 在不同温度下所测定的  $k_{\text{obs}}$  值如图6所示.

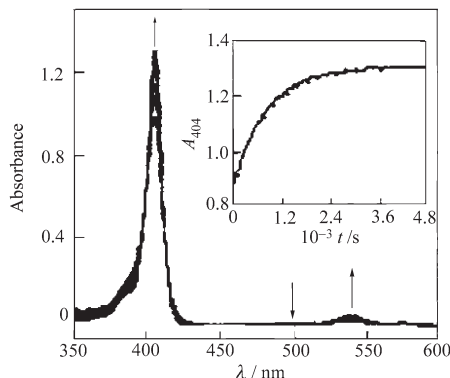


图3 308.2 K 及 20.5 MPa 的超临界  $\text{CO}_2$  中反应体系 [ $\text{H}_2\text{tpfpp} + \text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ] 的紫外-可见光谱

Fig.3 Spectral change of the reaction system of [ $\text{H}_2\text{tpfpp} + \text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ] in  $\text{scCO}_2$  at 308.2 K, 20.5 MPa,  $1.58 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of  $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , and  $2.85 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of  $\text{H}_2\text{tpfpp}$

The spectra at  $t=4, 8, 12, 20, 30, 40, 50,$  and  $70 \text{ min}$  are depicted. In the inset, the absorbance ( $A_{404}$ ) at 404 nm vs the reaction time ( $t$ ) is plotted.

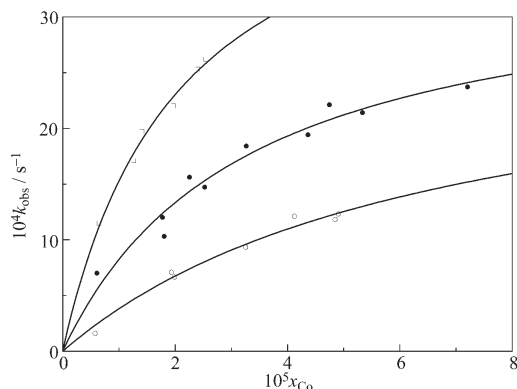


图4 在 20.0 MPa 的超临界 CO<sub>2</sub> 中反应体系 [H<sub>2</sub>tpfpp+Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] 的条件一级速率常数 ( $k_{\text{obs}}$ ) 随 Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 的摩尔分数 ( $x_{\text{Co}}$ ) 的变化

Fig.4 Dependence of the conditional rate constants ( $k_{\text{obs}}$ ) on the mole fraction ( $x_{\text{Co}}$ ) of Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> for the reaction systems of [H<sub>2</sub>tpfpp+Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] in scCO<sub>2</sub>  
 $p=20.0$  MPa;  $T/K$ : 307.2(○), 312.2(●), 317.2(□)

### 2.3 反应机理

从图 4 和图 5 可见, 对反应体系 I 和 II, 随着 M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 的浓度增加,  $k_{\text{obs}}$  先增加, 然后基本不变. 在金属离子的卟啉化反应中, 这种变化趋势意味着 M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>tpfpp 反应的可能机理为

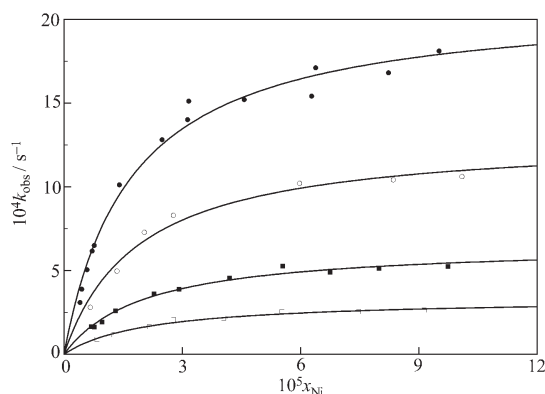
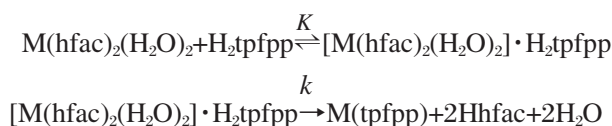


图5 在 20.5 MPa 的超临界 CO<sub>2</sub> 中反应体系 [H<sub>2</sub>tpfpp+Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] 的条件一级速率常数 ( $k_{\text{obs}}$ ) 随 Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 的摩尔分数 ( $x_{\text{Ni}}$ ) 的变化

Fig.5 Dependence of the conditional rate constants ( $k_{\text{obs}}$ ) on the mole fraction ( $x_{\text{Ni}}$ ) of Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> for the reaction system of [H<sub>2</sub>tpfpp+Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] in scCO<sub>2</sub>  
 $p=20.5$  MPa;  $T/K$ : 328.3(□), 333.3(■), 338.6(○), 343.8(●)

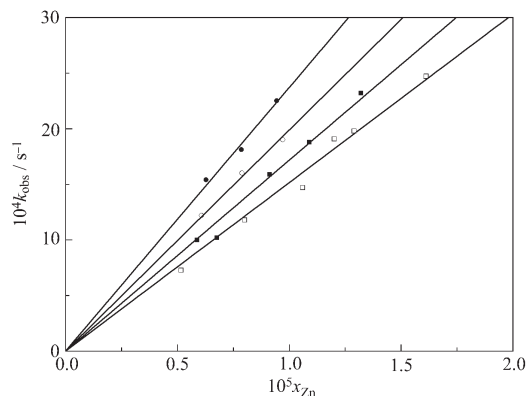


图6 在 20.5 MPa 的超临界 CO<sub>2</sub> 中反应体系 [H<sub>2</sub>tpfpp+Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] 的条件一级速率常数 ( $k_{\text{obs}}$ ) 随 Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 的摩尔分数 ( $x_{\text{Zn}}$ ) 的变化

Fig.6 Dependence of the conditional rate constants ( $k_{\text{obs}}$ ) on the mole fraction ( $x_{\text{Zn}}$ ) of Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> for the reaction systems of [H<sub>2</sub>tpfpp+Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] in scCO<sub>2</sub>  
 $p=20.5$  MPa;  $T/K$ : 308.2(□), 313.2(■), 318.2(○), 323.3(●)

$K$  为形成外圈型过渡中间配合物  $[\text{M(hfac)}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{tpfpp}$  的平衡常数,  $k$  为过渡中间配合物分解成产物的一级反应速率常数.

在平衡步骤中, 我们认为 M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 中的 H<sub>2</sub>O 不会被 H<sub>2</sub>tpfpp 取代形成 M(hfac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>tpfpp 的配合物, 若如此的话, 整个反应对 H<sub>2</sub>tpfpp 将不是一级反应. 另外在 M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 中的 H<sub>2</sub>O 是以配合分子形式存在, 从而形成 M 离子为 6 配位的单体分子<sup>[19-20]</sup>, 这种配合 H<sub>2</sub>O 较难从 M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子中脱掉, TGA 证明 Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 脱 H<sub>2</sub>O 的温度约为 423 K. 如果 H<sub>2</sub>O 全部从 M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 分子中脱掉, 则将会形成 M 离子仍然为 6 配位的三分子聚集体<sup>[21]</sup>. M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 还可与更多配体分子(如 H<sub>2</sub>O 及 CH<sub>3</sub>OH 等)形成外圈型配合物<sup>[22-23]</sup>, 例如商品试剂就属于这种外圈型配合物, 即  $[\text{M(hfac)}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 因此有理由认为在平衡步骤中, 形成了外圈型过渡中间配合物  $[\text{M(hfac)}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{tpfpp}$ .

根据上述机理, 则可得条件一级速率常数 ( $k_{\text{obs}}$ ) 与金属 (Co, Ni) 配合物浓度 ( $x_{\text{M}}$ ) 的关系为<sup>[24]</sup>

$$k_{\text{obs}} = Kkx_{\text{M}} / (1 + Kx_{\text{M}}) \quad (2)$$

将图 4 和图 5 中的实验结果按 (2) 式回归, 则可以得到反应体系 I 和 II 在不同温度下的  $K$  和  $k$  值, 列于表 1.

从图 6 可见, 对反应体系 III, 随着 Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 的浓度增加,  $k_{\text{obs}}$  值线性增加. 因此反应可能的机理

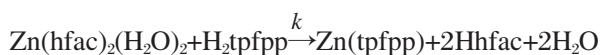
表 1 超临界 CO<sub>2</sub> 中反应体系 I[Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] (20.0 MPa) 及 II[Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] (20.5 MPa) 在不同温度下的 K 及 k 值

Table 1 The dependence of the K and k on the temperature for the reaction system I [Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp](20.0 MPa) and II [Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp](20.5 MPa) in scCO<sub>2</sub>

System	T/K	10 <sup>-4</sup> K	10 <sup>3</sup> k/s <sup>-1</sup>
I <sup>a</sup>	307.2	1.50±0.53	2.92±0.65
	312.2	3.09±0.61	3.49±0.32
	317.2	4.84±0.78	4.68±0.39
II <sup>a</sup>	328.3	4.61±0.61	3.34±0.15
	333.3	4.89±0.50	6.58±0.23
	338.6	5.34±0.89	13.0±0.7
	343.8	5.87±0.57	21.1±0.7

a) Eq.(2)

应是一个简单的二级反应:



如果将此反应体系的实验结果按体系 I 和 II 的机理来处理, 则所得平衡常数大大小于体系 I 和 II 的平衡常数, 且在误差范围之内, 说明对此体系来说, 先形成外圈型过渡中间配合物是不利的, 其原因可能是 Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 中的两个 H<sub>2</sub>O 分子具有邻位的结构, 不利于形成外圈型过渡中间配合物<sup>[18]</sup>, 而有利于发生亲核取代反应。

根据上述机理, 则可得条件一级速率常数(*k*<sub>obs</sub>)与锌配合物浓度(*x*<sub>Zn</sub>)的关系:

$$k_{\text{obs}} = kx_{\text{Zn}} \quad (3)$$

将图 6 中的实验结果按(3)式回归, 则可得到反应体系 III 在 20.5 MPa, 308.2、313.2、318.2、323.3 K 时的 *k* 值分别为 (152±3)、(172±4)、(198±2)、(232±5) s<sup>-1</sup>。

#### 2.4 各反应的热力学及动力学参数

对反应体系 I 和 II, 反应机理中平衡步骤的焓变 Δ*H*<sup>0</sup> 和熵变 Δ*S*<sup>0</sup> 以及决速步骤的活化焓 Δ*H*<sup>‡</sup> 和活化熵 Δ*S*<sup>‡</sup> 可由 Eyring 方程得出:

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \quad (4)$$

$$\ln(kh/k_B T) = -\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R \quad (5)$$

将表 1 中的结果按(4)及(5)式回归, 则可得在 20.0 MPa 时反应体系 I[Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] 的热力学及动力学参数:

$$\Delta H^0 = (94.9 \pm 11.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S^0 = (389 \pm 37) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$\Delta H^\ddagger = (35.6 \pm 5.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\ddagger = -(178 \pm 18) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

在 20.5 MPa 时反应体系 II [Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] 的热力学及动力学参数:

$$\Delta H^0 = (14.4 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S^0 = (133 \pm 4) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$\Delta H^\ddagger = (110 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\ddagger = (22 \pm 16) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>tpfpp 溶解在超临界二氧化碳中, 是依赖于其分子中的 F 原子与 CO<sub>2</sub> 分子的 van der Waals 作用<sup>[25]</sup>, 当 M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>tpfpp 形成外圈型过渡中间配合物 [M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>tpfpp 时, 应存在一个去溶剂化的过程, 而且分子的自由度会降低, 因而平衡步骤对应着正的焓变和正的熵变。其中体系 I 的焓变比体系 II 的焓变更大, 说明体系 I 的平衡步骤受温度的影响更敏感; 相对来说, 体系 II 的平衡步骤主要受熵控制。体系 I 的决速步骤的活化焓更大, 活化熵更小, 因而反应速率更快。

将体系 III 的 *k* 值按 (5) 式回归, 则可得 20.5 MPa 时反应体系 III [Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] 的动力学参数:

$$\Delta H^\ddagger = (20.7 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\ddagger = -(136 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

### 3 结论

(1) 在超临界 CO<sub>2</sub> 中, M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (M = Co、Ni、Zn) 与 H<sub>2</sub>tpfpp 的反应对 H<sub>2</sub>tpfpp 为一级反应。

(2) 对反应体系 [Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] 和 [Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp], 可能的反应机理包括两步: 两反应物先形成外圈型中间配合物, 并快速达到平衡, 中间配合物再按一级反应分解成金属卟啉; 而对反应体系 [Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp], 则可能为双分子的亲核取代反应。

(3) 反应体系 [Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] 在 20.0 MPa 时, 平衡步骤的焓变及熵变分别为 (94.9±11.6) kJ·mol<sup>-1</sup> 及 (389±37) J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; 分解步骤的活化焓及活化熵分别为 (35.6±5.7) kJ·mol<sup>-1</sup> 及 -(178±18) J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。反应体系 [Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] 在 20.5 MPa 时, 平衡步骤的焓变及熵变分别为 (14.4±1.3) kJ·mol<sup>-1</sup> 及 (133±4) J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; 分解步骤的活化焓及活化熵分别为 (110±5) kJ·mol<sup>-1</sup> 及 (22±16) J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。反应体系 [Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] 在 20.5 MPa 时, 活化焓及活化熵分别为 (20.7±1.0) kJ·mol<sup>-1</sup> 及 -(136±3) J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。



## References

- 1 Lin, Y.; Wai, C. M. *Anal. Chem.*, **1994**, **66**: 1971
- 2 Wu, H.; Lin, Y.; Smart, N. G.; Wai C. M. *Anal. Chem.*, **1996**, **68**: 4072
- 3 Wai, C. M.; Wang, S. *J. Chromatography A*, **1997**, **785**: 369
- 4 Erkey, C. *J. Supercrit. Fluids*, **2000**, **17**: 259
- 5 Johnston, K. P.; Haynes, C. *AIChE J.*, **1987**, **33**: 2017
- 6 Ji, Q.; Eyring, E. M.; van Eldik, R.; Johnston, K. P.; Goates, S. R.; Lee, M. L. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 13461
- 7 Funahashi, S.; Yamaguchi, Y.; Tanaka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, **57**: 204
- 8 Funahashi, S.; Yamaguchi, Y.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.*, **1984**, **23**: 2249
- 9 Robinson, L. R.; Hambright, P. *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, **185**: 17
- 10 Ackerman, M. J. B.; Lavallee, D. K. *Inorg. Chem.*, **1979**, **18**: 3358
- 11 Pasternack, R. F.; Vogel, G. C.; Skowronek, C. A.; Harris, R. K.; Miller, J. G. *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**: 3763
- 12 Takeda, J.; Ohya, T.; Sato, M. *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**: 2877
- 13 Inada, Y.; Sugimoto, Y.; Nakano, Y.; Itoh, Y.; Funahashi, S. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**: 5519
- 14 Inamo, M.; Kamiya, N.; Inada, Y.; Nomura, M.; Funahashi, S. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**: 5636
- 15 Funahashi, S.; Inada, Y.; Inamo, M. *Anal. Sci.*, **2001**, **17**: 917
- 16 Inada, Y.; Sato, H.; Liu, S.; Horita, T.; Funahashi, S. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 1525
- 17 Liu, S.; Inada, Y.; Funahashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, **76**: 999
- 18 Liu, S.; Inada, Y.; Funahashi, S. *J. Supercrit. Fluids*, **2004**, **30**(2): 237
- 19 Cotton, F. A.; Fackler, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, **83**: 2818
- 20 Fackler, J. P.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, **83**: 3775
- 21 Montgomery, H.; Lingafelter, E. C. *Acta Cryst.*, **1964**, **17**: 1481
- 22 Luneau, D.; Rey, P.; Laugier, J.; Belorizky, E.; Cogne, A. *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**: 3578
- 23 Kiichi, A.; Keiichi, T. *Bunseki Kagaku*, **1967**, **16**: 812
- 24 Wilkins, R. G. The study of kinetics and mechanism of reaction of transition metal complexes. Boston: Allyn and Bacon, 1974
- 25 Dardin, A.; Desimone, J. M.; Samulski, E. T. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **102**: 1775

## Kinetic Study of the Reactions of Porphyrin with Co(II), Ni(II) and Zn(II) Compounds in Supercritical Carbon Dioxide

LIU, Shi-Jun<sup>1</sup> CHEN, Qi-Yuan<sup>1</sup> FUNAHASHI, Shigenobu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083; <sup>2</sup>Department of Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

**Abstract** The transition metal ions incorporation reactions into 5, 10, 15, 20-tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrin(H<sub>2</sub>tpfpp) to form the metal porphyrin complexes M(tpfpp) (M= Co, Ni, Zn) have been kinetically investigated using diaquabis(1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoropentane-2, 4-dionato) metal compounds [M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] in supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) medium in a spectrophotometric cell. The reactions are first order with respect to H<sub>2</sub>tpfpp under the conditions where [M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] is in large excess relative to H<sub>2</sub>tpfpp. The saturation dependence of the conditional first-order rate constants as a function of the mole fraction of the excess metal compounds [M(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] is observed for the reaction systems [Co(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp] and [Ni(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp], and the linear dependence is observed for the reaction system [Zn(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>tpfpp]. The mechanisms are discussed and the thermodynamic and kinetic parameters for the reactions are obtained.

**Keywords:** Transition metal, Porphyrin, Supercritical CO<sub>2</sub>, Kinetics