

金属酞菁与咪唑类配体的轴向配位反应热力学

郭福春 陈德文 徐广智

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

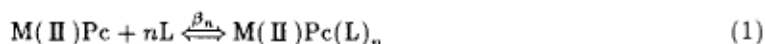
关键词: 金属酞菁, 咪唑, 热力学, 轴向配位

金属大环化合物如卟啉和酞菁等的研究已成为配位化学和生物化学的一个重要分支, 由于酞菁和卟啉具有类似的结构和性质, 所以研究金属酞菁的各种性质以及在各个领域中的应用已成为引人注目的课题. 近年来人们发现引入轴向配体如咪唑类或茂金属类化合物, 可以改变金属离子和环的氧化还原电位, 提高其催化能力, 也可以改变其吸收波长及提高光吸收强度等^[1-4]. 但是目前对轴向配体与金属酞菁配位能力的大小、反应速率的快慢、配位反应的机理以及轴向配合物的稳定性等的研究还相当的少. 本文研究了金属酞菁铁 Fe(II)Pc 与轴向配体咪唑 (HIm), 2- 甲基咪唑 (2MeIm), 1- 甲基咪唑 (1MeIm) 和克霉唑 (GMZ) 四种咪唑类配体的配位反应热力学, 求得了轴向配位数及平衡常数, 研究了温度对平衡的影响, 用电子效应和空间位阻效应解释了不同配体轴向配位反应能力的差异. 并对金属酞菁与金属卟啉的轴向配位反应能力的差异在总体上进行了比较与分析.

1 实验部分

1.1 基本原理

金属酞菁与四种咪唑配体的轴向配位反应的反应式为



式中 β_n 代表反应的平衡常数, M 表示金属离子, L 为轴向配体 (咪唑, 2- 甲基咪唑, 1- 甲基咪唑, 克霉唑), n 表示轴向配体的轴向配位数 (n=1 或 2). 这里, 平衡常数的表示式为

$$\beta_n = \frac{[M(II)PcLn]_n}{[M(II)Pc]_e [L]_e^n} \quad (2)$$

(2) 式中的下标 “e” 表示平衡态.

本文采用吸光光度法测量金属酞菁的轴向配位反应平衡常数. 通过理论上的推导可得下式:

$$\ln \left[\frac{A_e - A_0}{A_\infty - A_e} \right] = n \ln c_L + \ln \beta_n \quad (3)$$

1996-12-25 收到初稿, 1997-04-10 收到修改稿. 联系人: 陈德文.

式中 A_e 为反应达到平衡态时体系的总吸光度; A_0 和 A_∞ 表示未加配体时反应体系的吸光度及反应物完全生成产物时的吸光度; c_L 为体系达平衡态时游离态配体的浓度, 但由于 $c_L \gg [M(II)Pc]$, 因此, 我们在实际处理中是以反应体系中配体的总浓度来代替 c_L , 误差影响很小. 由此, 我们根据 (3) 式, 就可以通过 $\ln[(A_e - A_0)/(A_\infty - A_e)]$ 对 $\ln c_L$ 作线性回归, 求出轴向配位数 n 和平衡常数 β_n .

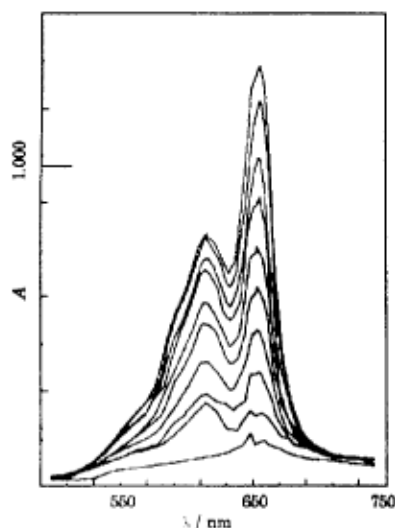


图 1 在配体的不同浓度下, 酞菁铁的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of Fe(II)Pc at varied concentration of 2-MeIm

Concentration (in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) of 2-MeIm from bottom to top:

0.0001, 0.0005, 0.0010, 0.0015, 0.0020, 0.0025, 0.0030, 0.0035, 0.0040, 0.0045

1.2 实验方法

1.2.1 仪器

金属酞菁与咪唑配体配位反应的吸光度测量用 Shimadzu UV-240 紫外可见分光光度计, 狭缝宽度为 0.5 nm, 扫描速度为 $100 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 波长范围为 350–700 nm. 所用的样品池均为 1 cm 厚的可密封石英池. Bruker ESP-300 型谱仪用于电子自旋共振谱的检测, 样品容器采用石英扁平池.

1.2.2 溶液的配制

酞菁铁为进口的 Sigma 试剂, 咪唑类配体由本实验室合成并提纯, 配体和溶剂二甲基酰胺 (DMF) 使用前均经过提纯处理. 用准确称重方法, 分别在两个 10 毫升容量瓶中配制浓度分别为: $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的金属酞菁及配体的浓溶液, 每次取金属酞菁的浓溶液 100 微升, 分别注入十个 10 毫升容量瓶中, 再分别取不同量的配体浓溶液分别注入其中; 然后将混合体系稀释到刻度. 这样配成的溶液, 每个容量瓶中金属酞菁浓度均相等, 约为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 左右, 而配体浓度则均不相同.

1.2.3 吸光度的测量

将配好的溶液放置五日使其达到反应平衡, 然后在一定的温度 (分别为 20° , 25° , 30° 和 35°C) 下测量每个样品的吸收光谱, 选择几个吸光度变化大的波长测量平衡吸光度, 这里以一例示于图 1 中, 其主要吸收波长在 615 nm 及 655 nm 附近.

2 计算结果与讨论

数据处理在 486 型微机上进行, 平衡常数和配位数 (表中所列平衡常数值为两次平均值) 以及反应的标准摩尔焓和标准摩尔熵列于表 1. 从表 1 中的数据可以看出, 咪唑, 2-甲基咪唑, 1-甲基咪唑和克霉唑都仅只是一个轴向配体配位到酞菁铁 (II) 上, 这是由于其配位能力较弱所造成的.

2.1 温度的影响

从热力学数据, 我们可以看出 Fe(II)Pc 与配体的轴向配位反应均为放热过程, $\Delta H_m^0 < 0$, 表明产物比反应物的能量降低了, 显然产物更为稳定. 而且 $\Delta S_m^0 < 0$, 说明反应是熵值降低的过

程, 这是由于反应由两个物种生成一个物种, 混乱度减小的缘故. 另外, 还可以从同一配体不同温度时平衡常数的比值 $K: (\beta_{20}^{\circ} / \beta_{35}^{\circ})$ 的大小来讨论配体空间位阻的影响, 计算出的 K 值为 $K(\text{HIm})=1.76$, $K(2\text{MeIm})=4.81$, $K(1\text{MeIm})=2.14$, $K(\text{GMZ})=25.33$, 而且 $K(\text{GMZ}) > K(2\text{MeIm}) > K(1\text{MeIm}) > K(\text{HIm})$, 这表明温度影响对 GMZ 最为明显, β 值降低的更多, 其原因是由于温度升高引起各种取代基运动加速, 空间位阻增大, 因而温度对空间位阻大的配体影响更大; 同时, 从熵变的大小可以看出

$$|\Delta S_{\text{m}}^{\circ}(\text{GMZ})| > |\Delta S_{\text{m}}^{\circ}(2\text{MeIm})| > |\Delta S_{\text{m}}^{\circ}(1\text{MeIm})| > |\Delta S_{\text{m}}^{\circ}(\text{HIm})|$$

很明显, 这个顺序也和温度对反应的影响大小顺序是一致的.

2.2 不同配体种类的影响

我们实验中所用四种不同配体的轴向配位反应的平衡常数大小为: $\beta_{(\text{HIm})} > \beta_{(2\text{MeIm})} > \beta_{(1\text{MeIm})} > \beta_{(\text{GMZ})}$, 其原因是咪唑本身环上无任何取代基, 空间位阻最小, 配位平衡常数最大; 而 GMZ 的咪唑环上带有 $-\text{C}(\text{Ph}_2 \text{ Cl})$ 基, 空间位阻最大, 配位平衡常数最小. 对于 1MeIm 配体, 由于 $-\text{CH}_3$ 是位于配位原子 N 的间位上, 因为 $-\text{CH}_3$ 是给电子基团, 其给电子作用使得 N 的电子云密度更小, 而轴向配位反应是亲核反应, 故配位常数比 2MeIm 的配位常数小. 同时, 从反应的标准摩尔焓变结果可以看出: $|\Delta H_{\text{m}}^{\circ}(2\text{MeIm})|$ 是 $|\Delta H_{\text{m}}^{\circ}(1\text{MeIm})|$ 的两倍, 故可知 2MeIm 的亲核能力要比 1MeIm 大得多, 虽然 2MeIm 的 $|\Delta S_{\text{m}}^{\circ}|$ 值较大, 但 $|\Delta H_{\text{m}}^{\circ}|$ 值却更大, 因此焓的贡献大于熵的贡献, 这说明了 2-MeIm 中甲基的电子效应比空间位阻效应起更大的作用, 所以 $\beta_{(2\text{MeIm})} > \beta_{(1\text{MeIm})}$ 的真正原因不是配体上取代基的空间位阻效应, 而主要是取代基的电子效应所造成的. 总之, 四种配体的配位能力大小顺序为

$$\beta_{(\text{HIm})} > \beta_{(2\text{MeIm})} > \beta_{(1\text{MeIm})} > \beta_{(\text{GMZ})}$$

2.3 酞菁铁和卟啉铁轴向配位能力的总体比较

表 2 中列出了氯合四(间-三甲基)苯基卟啉铁 (FeTMPCl) 与咪唑配体轴向配位反应的热力学数据^[5], 通过比较表 1 和表 2 数据可看出: $\beta_{(\text{FeTMPCl})} > \beta_{(\text{FePc})}$, 而且对于卟啉铁与 HIm 和 2MeIm 轴向配位反应的配位数为 2, 只有空间位阻大的 GMZ 配位数为 1, 其原因是金属卟啉的配位能力比金属酞菁的配位能力强, 这可以从反应的标准摩尔焓和标准摩尔熵的大小变化来说明, 从反应的标准摩尔焓变知: $|\Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{FeTMPCl})|$ 比 $|\Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{FePc})|$ 要大两倍以上, 所以, FeTMPCl 的亲核能力远大于 FePc ; 同时又由于 FeTMPCl 与 HIm, 2MeIm 的配位数为 2, 配位第二个配体时空间位阻效应就比配位第一个配体时要大得多, 因而就有

$$|\Delta S_{\text{m}}^{\circ}(\text{FeTMPCl})| > |\Delta S_{\text{m}}^{\circ}(\text{FePc})|$$

的顺序, 而对 GMZ 来说, 反应的标准摩尔焓变相近, 而标准摩尔焓变相差较大, 所以, GMZ 与 FeTMPCl 的配位能力强. 从上面的分析可以看出: 在这里, 决定配位能力大小的, 主要是亲核能力的大小起着决定作用, 空间位阻效应的影响似乎很微弱. 从酞菁环和卟啉环结构上的电子云密度看出: 由于是大环共轭体系, 酞菁环上有 8 个 N 原子而卟啉环上只有 4 个 N 原子, 所以酞菁环上的电子云密度要比卟啉环大很多, 文献^[6]通过量子化学计算的结果也说明了这一点. 换句话说, 酞菁铁中铁离子的正电荷密度比卟啉铁的少, 由于轴向配位反应是亲核反应, 所以对同一个

配体来讲, 酞菁铁的反应能力比卟啉铁的反应要差很多. 从它们的结构变化也可以看出: Fe(III) 卟啉配位前 Fe(III) 突出于卟啉环平面 0.38\AA ^[7], 呈四方锥形, 属于 C_{4v} 点群结构, 对称性较低, 具有较高的能量. 配位之后, Fe(III) 离子进入到卟啉环平面, 而从文献^[8]可知, 结构数据为: Fe-N_{pyrrole}= 1.989\AA , Fe-N_(HIm)= 1.974\AA , 两个键长的差为 0.015\AA , 和标准偏差 0.013\AA 相近. 可以认为 Fe-N_{pyrrole} 键长和 Fe-N_(HIm) 的键长是相同的, 所以轴向配合物为八面体构型, 属于 O_h 点群结构, 对称性很高, 具有较低的能量. 从结构的对称性变化看出, 反应是从 C_{4v} 点群转变为 O_h 点群, 因此体系必然要释放出能量, 而且由低对称性变成高对称性, 体系的熵显然是要减少的. 当 $n=1$, 配位后为 D_{4h} 的点群结构, 对称性也高于 C_{4v} 点群, 反应也要释放能量, 熵也要降低. 从核磁共振测定结果可知, Fe(III)TMPCl 配位后吡咯环上氢信号的化学位移从 80 ppm , 位移到 -20 ppm 左右, 中心离子 Fe(III) 的 d 轨道能级分裂和电子排布是高自旋态:

$$(d_{xy})^1(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1(S = 5/2)$$

表 1 Fe(II)Pc 与配体反应的平衡常数和热力学参数

Table 1 The equilibrium constants and thermodynamic parameters of reaction for Fe(II)Pc with ligands

ligands	N	$\beta_n^\#$				$-\Delta S_m^0$	$-\Delta H_m^0$	τ
		20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	kJ·mol ⁻¹	
HIm	1.12	5.73×10^3	4.71×10^3	3.90×10^3	3.25×10^3	25.07	28.44	0.991
2MeIm	1.03	5.67×10^3	3.34×10^3	1.97×10^3	1.18×10^3	198.1	79.17	0.983
IMeIm	1.21	8.87×10^2	6.82×10^2	5.30×10^2	4.14×10^2	73.43	38.07	0.995
GMZ	1.11	3.25	1.02×10^2	33.56	12.83	524.8	167.9	0.998

β_n : in mol⁻¹·dm³ ($n = 1$).

表 2 20 °C 时 Fe(III)TMPCl 与配体反应的平衡常数和热力学参数

Table 2 The equilibrium constants and thermodynamic parameters of reaction for Fe(III)TMPCl with ligands at 20 °C

	HIm	2MeIm	GMZ
n	1.98	2.11	1.19
β_n	2.78×10^6	3.24×10^6	3.15×10^4
$-\Delta H_m^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	181.61	198.92	186.48
$-\Delta S_m^0 / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	515.01	523.03	549.87

而且金属离子向卟啉环反馈 π 电子 ($M \rightarrow P_\pi$), 使得 Fe(III) 的正电性增强. 在这种情况下, Fe(III) 只能突出卟啉环平面才能使 $d_{x^2-y^2}$ 轨道略为稳定, 当在轴方向加上第二个配体时, 则增加了配体场的能量, 导致 d_{z^2} 轨道的不稳定; 又由于中心金属离子将进入到卟啉环的平面, 因而同时也引起 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的不稳定. 这两方面的结果导致了轴向配位产物变成低自旋态, 金属离子 d 轨道低自旋态的电子排布为: $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3(S=1/2)$ ^[7]. 自旋态的改变, 释放了能量. 而对于酞菁铁来说, 由于金属离子基本上是在酞菁环平面上, 配位前后空间构型变化很小, 因此, 配位前后释放的能量也小. 我们的 ESR 测定结果 (HIm 配体) 可以看出酞菁铁配位前后中心离子的电子

自旋状态没有改变, 此亦与 Diel 等人检测结果类似^[9], 说明配位能力较弱, 故不可能形成 $n=2$ 的配合物.

3 结论

本文研究了金属酞菁铁(II)与轴向配体咪唑, 2-甲基咪唑, 1-甲基咪唑和克霉唑四种咪唑类配体的配位反应热力学. 求得了轴向配位数及平衡常数, 研究了温度对平衡的影响, 用电子效应和空间位阻效应解释了不同配体轴向配位反应能力的差异. 同时, 对于金属卟啉与金属酞菁二者轴向配位的能力在总体上进行了综合的比较与分析.

参 考 文 献

- 1 Zakrzewski J, Giannotti C. *Coord. Chem. Rev.*, 1995, 140:169
- 2 Enkelmann V, Mullen K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, (18):2097
- 3 Coutanceau C, Crouigneau P, Leger J M, Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379(1-2): 389
- 4 Coutanceau C, Rakotondrainibe A, Crouigneau P, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 386(1-2): 386
- 5 阮文娟. [硕士学位论文], 天津: 南开大学化学系, 1992
- 6 Baerends E J, Ellis D E, Ros P. *Chem. Phys.* 1973, 2(1): 41
- 7 Safo M K, Scheidt W R, Gupta G P. *Inorg. Chem.*, 1990, 29:626
- 8 La Mar G N, Walker F A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97:5103
- 9 Diel B N, Inabe T, Jaggi N K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:3207

Study on the Thermodynamics of Axial Coordination Reaction of Iron-Phthalocyanine with Imidazoles

Guo Fuchun Chen Dewen Xu Guangzhi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The thermodynamics of axial coordination reactions of Fe-phthalocyanine with various ligands of imidazoles in DMF solution has been studied. The axial coordination number(n) and equilibrium constants (β_n) of the coordinating reaction were determined by spectral techniques. The steric and electronic effects of the axial ligands were compared. The influence of temperature on the coordination reactions was discussed. The difference of axial coordinations of metallo-phthalocyanine and metallo-porphyrin with imidazoles was also analyzed.

Keywords: Metallo-phthalocyanine, Imidazole, Thermodynamics, Axial coordination