

文章编号: 1004-7271(2007)05-0466-04

## 两种四苯基卟啉衍生物的 表观质子化常数测定

吴继魁<sup>1</sup>, 王麟生<sup>2</sup>

(1. 上海水产大学食品学院, 上海 200090;

2 华东师范大学化学系, 上海 200062)

**摘要:**卟啉类试剂质子化常数的测定对于研究其显色性能有着重要的意义。用光度法测得两种四苯基卟啉衍生物的表观质子化常数,探讨了取代基的电子效应与空间位阻效应对表观质子化常数的影响。取代基三氟甲基的间位引入降低了两种四苯基卟啉衍生物的表观质子化常数,与四苯基卟啉相比其显色灵敏度稍微降低,但增强了其空间位阻效应,在显色研究中有望提高其选择性。

**关键词:**卟啉; 质子化常数; 紫外吸收光谱; 空间效应

**中图分类号:** O 642.5      **文献标识码:** A

### Determination of over-all protonation constants for two tetraphenylporphyrin derivatives

WU Ji-kui<sup>1</sup>, WANG Lin-sheng<sup>2</sup>

(1. College of Food Science, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China;

2. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** It is very important to determine the protonation constants of tetraphenylporphyrin derivatives for studying their colorful performance. The over-all protonation constants of two tetraphenylporphyrin derivatives were determined by spectrophotometric methods. The influence of electron effect and steric hindrance of substituting group on overall protonation constants was discussed. With chromophore introduced, it is expected to enhance the selectivity of tetraphenylporphyrin derivatives reagents.

**Key words:** porphyrin; protonation constants; UV-VIS spectra; steric effect

卟啉类试剂是一种具有超高灵敏度的有机显色剂,其与金属离子的配位能力和速率与它自身的酸性密切相关<sup>[1]</sup>。而质子化常数是反映其酸碱性强弱的重要参数之一,因此,卟啉类试剂质子化常数的测定对于定性研究其显色性能有着重要的意义。在文献[2-8]的基础上,以冰醋酸为溶剂,高氯酸的冰醋酸标准液为质子化酸,用光度法测定了两种新型四苯基卟啉衍生物 meso-四(3-三氟甲基苯基)卟啉 [T(3-TFMP)P] 和 meso-四[3,5-二(三氟甲基)苯基]卟啉 [T(3,5-DTFMP)P] 的表观质子化常数;并与四苯基卟啉的文献数据加以比较,探讨了取代基和空间位阻对质子化常数的影响。

收稿日期: 2006-11-29

基金项目: 上海水产大学优秀青年教师跟踪项目(6690206044)

作者简介: 吴继魁(1975-),男,山东东明人,讲师,在读博士,研究方向为食品应用化学。E-mail: jkwu@shfu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

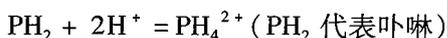
Cary WinUV50 紫外-可见分光光度仪(美国 Varian 公司),微量进样器(自制),冰醋酸、高氯酸和醋酸酐(AR)。

两种四苯基卟啉衍生物系本实验室合成并经元素分析、紫外可见光谱、IR 光谱和 H-NMR 核磁共振氢谱确证。

溶液的配制按文献 [9] 方法配制不同浓度的高氯酸冰醋酸标准液,并标定之。分别准确称取一定量的 T(3-TFMP)P 和 T(3,5-DTFMP)P,用冰醋酸溶解,稀释至刻度,摇匀、避光保存。

### 1.2 质子化常数的测定原理

卟啉类试剂的质子化反应为:



质子化常数与平衡体系中各物质的浓度的关系为:

$$\lg K = \frac{[\text{PH}_4^{2+}]}{[\text{PH}_2]} \quad (1)$$

在测定波长范围内  $\text{PH}_4^{2+}$  和  $\text{PH}_2$  均服从 Lambert-Beer 吸收定律,则在一定波长下有:

$$\lg K = \lg \frac{A_1 - A}{A - A_2} + 2\text{pH} \quad (2)$$

式中  $A_1$ 、 $A$ 、 $A_2$  分别为不加酸、一定酸度时和完全形成  $\text{PH}_4^{2+}$  时的吸光值。

实验中两种四苯基卟啉衍生物的浓度保持不变,测量其吸光值随  $[\text{H}^+]$  的变化;然后以  $\lg(A_1 - A)/(A - A_2)$  对 pH 作图,读出  $\lg(A_1 - A)/(A - A_2) = 0$  时的 pH 值,即可求得  $\lg K$  的值,其中 pH 是根据加入高氯酸的量计算的。

### 1.3 测定条件与方法

在 Cary WinUV 型紫外-可见光谱仪上对 T(3-TFMP)P、T(3,5-DTFMP)P 的冰醋酸溶液在紫外-可见波长范围内绘出吸收光谱,分析所测图谱,确定其扫描波长范围为 390 ~ 460 nm。两种四苯基卟啉衍生物的浓度和高氯酸的浓度分别为  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  mol/L 和 0.1 mol/L。然后用微量进样器将一定体积的高氯酸溶液加入到一定量的卟啉溶液中,充分搅拌,待平衡后测其吸收光谱,同时在选定的最大吸收峰处准确读取吸光度值。一直到确认卟啉衍生物充分质子化为止。在测定时,数微升约 0.1 mol/L 的高氯酸溶液加到 3 mL 的四苯基卟啉衍生物溶液中,浓度已极稀,在此情况下可以认为高氯酸是完全电离的。

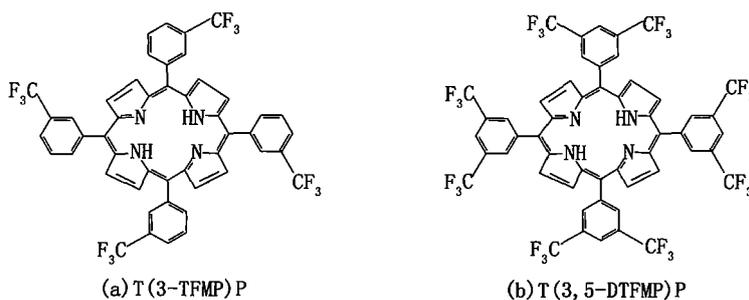


图 1 四苯基卟啉衍生物分子结构

Fig. 1 The molecular structure of tetraphenylporphyrin derivatives

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外吸收光谱特征和质子化

按上述方法测定两种四苯基卟啉衍生物溶液随高氯酸的加入其吸光度的变化情况,结果如图2所示。

Aronoff<sup>[4]</sup>等认为等吸收点的移动和等吸收峰的持续移动,可视为一价阳离子  $\text{PH}_3^+$  形成的证据,而等吸收点和等吸收峰均无移动者表示卟啉衍生物一步滴定为  $\text{PH}_4^{2+}$ 。因此, T(3-TFMP)P 在整个质子化过程中,等吸收点和等吸收峰均无移动,表示其一步滴定为  $\text{PH}_4^{2+}$ ,且其  $A-V^*$  曲线也没有出现突跃,说明其  $\text{PH}_3^+$  形态很不稳定,而且一、二级质子化常数比较接近。明显的等吸收点移动意味着 T(3,5-DTFMP)P 的质子化过程分两步进行,  $\text{PH}_3^+$  的形成在先,  $\text{PH}_4^{2+}$  的形成在后。反映在  $A-V^*$  曲线上, T(3,5-DTFMP)P 出现突跃,说明在其质子化过程中有  $\text{PH}_3^+$  形态的形成并且较稳定;两者的  $A-V^*$  曲线如图3所示。

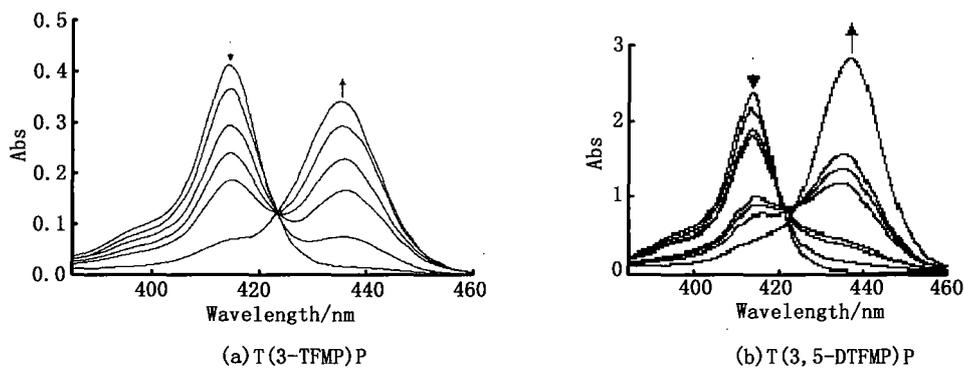


图2 四苯基卟啉衍生物的紫外吸收光谱

Fig.2 UV-VIS spectra of tetraphenylporphyrin derivatives

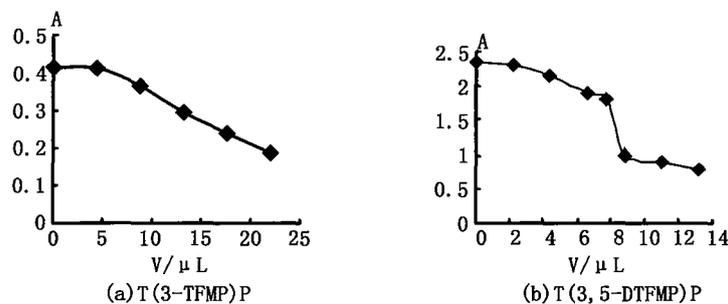


图3 四苯基卟啉衍生物的  $A-V^*$  曲线

Fig.3 the  $A-V^*$  curve of tetraphenylporphyrin derivatives

两种四苯基卟啉衍生物的质子化常数和光谱特征及其与文献<sup>[7]</sup>报道的四苯基卟啉的有关数据的比较见表1。

### 2.2 取代基及其空间位阻对质子化常数的影响

四苯基卟啉衍生物中取代基的电子效应对其酸碱性有着显著的影响。取代基的供电子性越强,卟啉分子的碱性越强,越容易质子化,其表观质子化常数越大;而取代基的吸电子能力越强,卟啉分子的碱性越弱,越难质子化,其表观质子化常数越小。本实验中取代基三氟甲基具有很强的吸电子诱导效应,降低了两种四苯基卟啉衍生物中吡咯氮原子上的电荷密度,从而降低了吡咯氮原子的碱性,并随着取代

基数目的增加,降低的程度越大。实验结果  $\lg K_{\text{TPP}} > \lg K_{[\text{T}(3\text{-TFMP})\text{P}]} > \lg K_{[\text{T}(3,5\text{-DTFMP})\text{P}]}$ ,与此相符。

表 1 四苯基卟啉及其衍生物的质子化常数

Tab. 1 The overall protonation constants of tetraphenylporphyrin and its derivatives

卟啉化合物	吸收光谱		A-V* 曲线	lgK
	等吸收点	吸收峰		
TPP	移动	$\lambda_{437\text{nm}}$ 峰持续上升	无突跃	9.41
T(3-TFMP)P	不移动	$\lambda_{414\text{nm}}$ 持续下降, $\lambda_{435\text{nm}}$ 峰持续上升	无突跃	9.32
T(3,5-DTFMP)P	移动	$\lambda_{414\text{nm}}$ 持续下降, $\lambda_{442\text{nm}}$ 峰持续上升	有突跃	8.99

注:V\* 是加高氯酸体积

以  $\lg K_{\text{TPP}}$  为参照值,  $\Delta \lg K_{[\text{T}(3,5\text{-DTFMP})\text{P}]} = 0.42 > \Delta \lg K_{[\text{T}(3\text{-TFMP})\text{P}]} = 0.09$  以及  $[\text{T}(3,5\text{-DTFMP})\text{P}]$  质子化过程有滴定突跃出现,而  $[\text{T}(3\text{-TFMP})\text{P}]$  无滴定突跃出现。这表明:除引入取代基对四苯基卟啉衍生物的酸碱性有影响之外,其空间位阻效应也较为显著。取代基的数目越多,造成的空间位阻越大,质子就越不容易接近卟啉环内的吡咯氮原子,表观上就表现出质子化较困难。因此,两种四苯基卟啉衍生物的表现质子化常数是取代基的电子效应与空间位阻效应协同作用的结果。

### 3 结论

取代基三氟甲基的间位引入降低了两种四苯基卟啉衍生物的表现质子化常数,与四苯基卟啉相比其显色灵敏度稍微降低,但增强了其空间位阻效应,在显色研究中有望提高其选择性。

#### 参考文献:

- [1] Adeyemo A, Shamim A, Hambright P, *et al.* Meso-tetrakis[ N-methyl-4 ( or3) quinuolyl] porphyrins: metallation ratel basicity correlations [ J ]. Indian J Chem, 1982, 21 A: 763 - 765.
- [2] Fleischer E B, Webb L E. The basicity in water of  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetra-(4-pyridyl)-porphine [ J ]. J Phys Chem, 1983, 67: 1131 - 1133.
- [3] Conant J B, Cnow B F, Dietz E M. Studies in the chlorophyll series. XIV. potentiometric titration in acetic acid solution of the basic groups in chlorophyll derivatives [ J ]. J Am Chem Soc, 1934, 56: 2185 - 2189.
- [4] Aronoff S. Perchloric acid titrations of porphyrins in nitrobenzene [ J ]. J Phys Chem, 1958, 62: 428 - 431.
- [5] Meot-Ner M, Adler A D. Substituent effects in noncoplanar  $\pi$  systems. ms-Porphrins [ J ]. J Am Chem Soc, 1975, 97: 5107 - 5111.
- [6] Caughey W S, Fujimoto W Y, Johnson B P. Substituted deuteroporphyrins. II. substituent effects on electronic spectra, nitrogen basicities, and ligand affinities [ J ]. Biochem, 1946, 5: 3830 - 3843.
- [7] 颜肖慈,周俊婷. 用光度法测定四苯基卟啉衍生物的表现质子化常数 [ J ]. 化学学报, 1993, 51: 994 - 998.
- [8] 胡珍珠,朱志昂,王传忠. 四苯基卟啉衍生物质子化热力学 [ J ]. 无机化学学报, 2001, 17(2): 197 - 201.
- [9] 孙 谨,吴蓬宝. “非水滴定”(上册) [ M ]. 北京:科学出版社, 1983: 259.