高效液相色谱法测定金属配合物 {Fe[3-(2-吡啶基)-5 6-二苯基-1 2 A-三嗪], }²⁺ 两种几何异构体的动力学转变

朱维晃', 吴丰昌², 黄廷林¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西西安710055;2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵州贵阳550002)

摘要:通过高效液相色谱法研究了 3-(2-吡啶基)-5,6-二苯基-1,2,4-三嗪(PDT)和 Fe(II)的配合物— [Fe(PDT)₃]²⁺的面式和经式两种几何异构体之间的动力学平衡过程。结果表明:不同温度(30,35,40,45 ℃)下, 两种几何异构体含量(x)之间的相互转变均符合动力学一级反应,其 $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)]$ 值和反应时间 t (min)之间的关系分别为 $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] = 0.082t + 0.729 (r^2 = 0.9911, T = 45 ℃), x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] = 0.049t + 0.598 (r^2 = 0.9987, T = 40 ℃), x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] = 0.022t + 0.586 (r^2 = 0.9987, T = 40 ℃), x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] = 0.022t + 0.586 (r^2 = 0.9987, T = 35 ℃), x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] = 0.012t + 0.591 (r^2 = 0.9988, T = 30 ℃), 两种异构体之间的动力学相互转变过程中的活化焓(<math>\Delta H^{\ddagger}$),活化熵(ΔS^{\ddagger})和活化能(ΔE_a)分别为: ΔH^{\ddagger} = 103.84 kJ·mol⁻¹, ΔS^{\ddagger} = 271.93 J·mol⁻¹·K⁻¹, ΔE_a = 86.74 kJ·mol⁻¹ (伍式异构体向经式异构体转变); ΔH^{\ddagger} = 106.47 kJ·mol⁻¹, ΔS^{\ddagger} = 257.65 J·mol⁻¹·K⁻¹, ΔE_a = 94.43 kJ·mol⁻¹ (经式异构体向面式异构体转变).

关键词:高效液相色谱法;{Fe[3-(2-吡啶基)-5 6-二苯基-1 2 4-三嗪], }²⁺;金属配合物;几何异构体;动力学转变 中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2008)05-0550-04 栏目类别:研究论文

Determination of kinetic transformation of two geometrical isomers of the [Fe(PDT)₃]²⁺ by high performance liquid chromatography

ZHU Weihuang¹, WU Fengchang², HUANG Tinglin¹

(1. School of Environment and Municipal Engineering, Xi 'an University of Architecture and Technology, Xi 'an 710055, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, the Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract : The kinetic transformation of the two isomers of the [Fe(PDT)₃]²⁺ (PDT : 3-(2-pyridyl)-5 β -diphenyl-1 2 β -triazine) was studied by high performance liquid chromatography. The transformation between two isomers was proved to be treated kinetically as the first-order reaction. At different reaction temperatures, the linear regression equations between $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)]$ and $t(\min)$ were as follows : $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] = 0.082t + 0.729 (r^2 = 0.9911, T = 45 °C)$, $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] = 0.049t + 0.598 (r^2 = 0.9987, T = 40 °C)$, $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] = 0.022t + 0.586 (r^2 = 0.9987, T = 35 °C)$, $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] = 0.012t + 0.591 (r^2 = 0.9988, T = 30 °C)$. The activation enthalpy (ΔH^{\ddagger}), activation entropy (ΔS^{\ddagger}), and activation energy (ΔE_a) characterizing the kinetic transformation were as follows : $\Delta H^{\ddagger} = 103.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\ddagger} = 257.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta E_a = 94.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (mer-isomer).

Key words : high performance liquid chromatography (HPLC) ; {Fe[3-(2-pyridyl)-5 β -diphenyl-1 2 β -triazine]₃ }²⁺ ; metal complex ; geometrical isomers ; kinetic transformation

通讯联系人 :吴丰昌,研究员,博士生导师. E-mail:wufengchang@vip.gyig.ac.cn.

收稿日期 2007-12-30

第一作者:朱维晃,博士,讲师. E-mail:zhuweihuang@yahoo.com.cn.

基金项目 :国家自然科学基金(Nos. 40525011,40632011)、陕西省自然科学基金(No. 2007E241)和西安建筑科技大学校内人才基金 (No. RC0613)项目.

存在不对称配位氮原子的配合物中,不对称氮 原子可发生一级动力学翻转作用(即立体异构 化)^{1-7]}。3-(2-吡啶基)-5,6-二苯基-1,2,4-三嗪 (PDT)以嘧啶环上的氮原子和嗪环上的一个氮原 子与 Fe(Ⅱ)配位时,由于 PDT 中参与配位反应的 氦原子的不对称性,使得配合物[Fe(PDT), 1^{2+} 存 在面式异构体(fac-isomer)和经式异构体(merisomer)两种空间结构不同的几何异构体^[8]。在配 合物 Fe(PDT), 1²⁺的两种几何异构体获得较为满 意的色谱分离实验的基础上^[9],本文通过高效液相 色谱法(HPLC)进一步证实了[Fe(PDT)]²⁺的两 种几何异构体之间的转变符合一级动力学变化规 律 报道了在两种几何异构体之间的转变过程中的 热力学参数和动力学参数 从而为揭示异构体在相 互转变过程中与宏观热力学之间的依赖关系 以及 间接推测和研究异构体转变的微观机制提供有价值 的信息。

1 PDT 及配合物[Fe(PDT),]²⁺的结构

PDT 是一种二齿配体,通过嘧啶环上的氮原子 和嗪环上的一个氮原子与金属离子配位。Schilt 等^[10]首次开展了对配合物[Fe(PDT)₃]²⁺化学性 质的研究,其研究表明在 pH 为 2 ~ 9 时,PDT 和 Fe(II)生成稳定的红紫色的带两个单位正电荷的 [Fe(PDT)₃]²⁺阳离子配合物,其在可见光谱区的 最大特征吸收出现在 555 nm 处。Hage 等^[8]应用 核磁共振波谱法研究了配合物[Fe(PDT)₃]²⁺的结 构,发现 Fe(II)和 PDT 生成具有不对称二齿的八 面体配合物,且由于 PDT 的不对称性,该配合物存 在面式和经式两种几何异构体。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

HP1100 高效液相色谱系统,配备可变波长紫 外检测器(G1365B)和 Agilent 化学工作站软件 (G2170AA)等(美国 Agilent 公司)。

乙腈和甲醇为色谱纯(美国 Tedia 公司),其他 试剂均为分析纯。PDT 购自美国 Sigma-Aldrich 公 司,高氯酸钠由氢氧化钠和高氯酸配制而成。

2.2 色谱条件

Shim-pack ODS C8 色谱柱(Eclipse XDB-C8, 4.6 mm×150 mm,5 μm)(美国 Agilent 公司)。 流动相为乙腈-水(体积比为70:30)混合溶液,水相 中含60 mmol/L的高氯酸钠和20 mmol/L的醋酸 钠-醋酸缓冲溶液(pH 4.65),流速1.0 mL/min。检 测波长555 nm。进样量20 μL。

2.3 样品配制

称取 0.039 2 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O 用 pH 为 2 的水溶液溶解并定容于 100 mL 容量瓶中。 取该溶液 1 mL 加入另一 100 mL 容量瓶中,再加入 4 mL 1 mmol/L PDT 的乙醇溶液,稍微振荡后用去 离子水定容至 100 mL,然后将所配制的溶液分别置 于不同温度(30,35,40,45 ℃)的恒温水浴中反应, 定时取样进行 HPLC 分析。

3 结果与讨论

3.1 动力学转化过程的热力学参数

异构体转化平衡过程一般是符合可逆的一级动 力学反应^[11,12]。配合物[Fe(PDT)₃]²⁺的两种几何 异构体转变平衡过程可用反应式(1)表示:

fac-isomer
$$\underset{k_r}{\overset{k_f}{\longleftarrow}}$$
 mer-isomer (1)

式(1)中 k_r 和 k_r 分别为面式异构体向经式异构体和经式异构体向面式异构体转变的反应速率常数。

经式异构体的含量 *x* 随反应时间 *t* 的变化可以 表示为:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{f}}(1-x) - k_{\mathrm{r}}x \qquad (2)$$

当反应达到平衡时:

$$k_{\rm f}(1 - x_{\rm e}) - k_{\rm r} x_{\rm e} = 0$$
 (3)

式(3)中 x_e为反应达到平衡时经式异构体的含量。 由式(2)和式(3),可得动力学微分式:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{k_{\mathrm{f}}}{x_{\mathrm{e}}} (x_{\mathrm{e}} - x) \qquad (4)$$

对动力学微分式(4)积分,得:

$$x_{\rm e} \ln \left(\frac{x_{\rm e} - x_{\rm 0}}{x_{\rm e} - x} \right) = k_{\rm f} (t - t_{\rm 0})$$
 (5)

式(5)中 x_0 是经式异构体在反应初始时的含量 t_0 为反应的开始时间。

反应式(1)的热力学平衡常数 K。为:

$$K_{\rm e} = \frac{k_{\rm f}}{k_{\rm r}} = \frac{x_{\rm e}}{1 - x_{\rm e}}$$
(6)

由阿伦尼乌斯公式知,反应过程的活化能 E_a为:

$$E_{a} = RT^{2} \frac{\mathrm{d}(\ln k)}{\mathrm{d}T} \tag{7}$$

对式(7)积分可得:

$$\Delta E_{a} = R \left(\frac{T_{1} T_{2}}{T_{2} - T_{1}} \right) \ln \frac{k_{2}}{k_{1}}$$
 (8)

在液相色谱和气相色谱中,溶质的反应速率常数(*k*)与温度(*T*)满足范特霍夫方程^[13,14]:

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{9}$$

谱

3.2 高效液相色谱法测定异构体之间动力学转变

在反相色谱中,经式和面式异构体的洗脱顺序 与吸附色谱相反,即面式异构体将优先被洗脱下来。 Palmer等^[15]认为,异构体在色谱上的洗脱顺序主 要取决于其偶极相互作用;面式异构体的偶极相互 作用比经式异构体强,而偶极相互作用越强,分子极 性也越大,因而与其他分子之间的相互作用力也越 大。在反相色谱中,固定相的极性小于流动相,所以 面式异构体与流动相的偶极相互作用更大,故面式 异构体将优先被流动相洗脱下来^[16]。

在 45 ℃恒温水浴中,不同反应时间所对应的异 构体的分离色谱图见图 1。



 图 1 不同反应时间下异构体转变过程中的色谱图(T=45 ℃)
 Fig. 1 Chromatograms of two geometrical isomers transformation at different times(T=45 ℃)
 a. 0 min; b. 4 min; c. 9 min; d. 14 min; e. 41 min;

f. 780 min.

1. fac-isomer; 2. mer-isomer.

从图 1 可见,随着反应时间的增加,面式异构体 逐渐转变成经式异构体,因而其峰高和峰面积逐渐 减小,而经式异构体的峰高和峰面积则随之相应增 加。当反应进行约40 min后,两种异构体的峰面积 几乎不再变化,即异构体之间的相互转化可视为达 到平衡状态(见图 2)。实验还表明,达到平衡后,两 种异构体的峰高之和和面积之和为一定值,只与配 合物的浓度有关。



图 2 不同反应时间两种异构体色谱峰面积之比(T=45℃) Fig. 2 Ratio of the chromatographic peak area of fac-isomer to that of mer-isomer at different reaction times (T=45℃)

3.3 不同温度下配合物[Fe(PDT),]⁺两种几何 异构体之间的动力学转变

由不同温度下 $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)]$ 随反 应时间(t)变化的关系(见图3)可见:不同温度下、 反应时间在3倍半衰期以内 $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)]$ 随 t 变化的线性关系良好 ,表明异构体之间的 转变是典型的一级动力学反应。由式(5)知 ,从 $x_e \ln[(x_e - x_0)/(x_e - x)] \sim t$ 线性关系的斜率可以 得到不同温度下的 k_t 。



Fig. 3 Linear regression equations during the kinetically transformation of the two geometrical isomers at different temperatures 在异构体转变的可逆反应过程中,1/T和 ln k 之间的线性关系见图 4。对于面式异构体→经式异 构体和经式异构体→面式异构体不同反应方向的可 逆过程,线性关系可分别表示为:ln k = -12 490/T +32.708 ($r^2 = 0.993$),ln k = -12 806/T + 30.99 ($r^2 = 0.996$)。





Fig. 4 Linear regression equations between temperature (T) and the observed rate constant (k) during the kinetic transformation of the two geometrical isomers

结合式(8)和式(9)可知,两种异构体之间的动 力学相互转变过程中的活化焓(ΔH^{\dagger})、活化熵 (ΔS^{\dagger})和活化能(ΔE_{a})分别为: $\Delta H^{\dagger} = 103.84$ kJ· mol⁻¹, $\Delta S^{\dagger} = 271.93$ J·mol⁻¹·K⁻¹, $\Delta E_{a} = 86.74$ kJ·mol⁻¹(面式异构体向经式异构体转变); ΔH^{\dagger} = 106.47 kJ·mol⁻¹, $\Delta S^{\dagger} = 257.65$ J·mol⁻¹· K⁻¹, $\Delta E_{a} = 94.43$ kJ·mol⁻¹(经式异构体向面式异 构体转变)。

异构体转化过程中的热力学和动力学参数见表 1。由表1可知,在不同反应温度下,当反应达到平 衡时,两种异构体的含量之比几乎保持恒定,面式异 构体占配合物总量的6%左右,经式异构体约为 94%;热力学平衡常数*K*。变化很小,平均值为 15.44。这表明,温度只能改变反应达到平衡的时 间,而不能改变反应的平衡状态。

表 1 不同温度下异构体相互转变过程中的热力学和动力学参数 Table 1 Thermodynamic and kinetic parameters for transformation of two isomers at different temperatures

mution of two isomers at anterent temperatures				
T∕℃	$x_{\rm e}/\%$	$K_{ m e}$	$k_{ m f}/{ m s}^{-1}$	$k_{ m r}/{ m s}^{-1}$
30	94.05	15.81	2.07×10^{-5}	0.13×10^{-5}
35	93.89	15.37	3.60×10^{-5}	0.23×10^{-5}
40	94.02	15.72	8.10 × 10 $^{-5}$	0.52×10^{-5}
45	93.69	14.85	13.68×10^{-5}	0.92×10^{-5}

由于随着温度的升高,反应式(1)的正向反应 速率常数 k_r 增大,因而反应达到平衡的时间也就变 快。不同反应温度下,异构体相互转化过程中的反 应速率常数关系均为 $k_{\rm f} > k_{\rm r}$,即反应式(1)更易向 右(fac-isomer→mer-isomer)进行。这从 ΔS^{\dagger} 也可 看出,当反应式(1)向右进行时, $\Delta S^{\dagger}_{\rm fac→mer}$ (271.93 J·mol⁻¹·K⁻¹)> $\Delta S^{\dagger}_{\rm mer→fac}$ (257.65 J·mol⁻¹· K⁻¹)。由熵增加原理可知,反应式(1)可自发地向 右进行,即面式异构体倾向于转化成更稳定的、空间 位阻效应小的经式异构体,直至反应达到平衡。

· 553 ·

4 小结

目前国内外尚未见有关配合物[Fe(PDT)₃]²⁺ 两种几何异构体之间的动力学转变研究的报道,探 讨其动力学转变及其转变过程中的热力学参数和动 力学参数是有必要的。本文采用具有样品用量少、 分离能力良好,可在线获取实验数据等优点的 HPLC 方法开展了配合物[Fe(PDT)₃]²⁺两种几何 异构体之间的动力学转变的研究,探讨了两种几何 异构体相互转化过程中的热力学参数和动力学参 数,并根据转化过程中热力学参数和动力学参数的 差异,解释了面式异构体向空间位阻效应小的经式 异构体转化的原因。

参考文献:

- [1] Ma G L. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(马桂林. 无机化学学报),2001,17(6):871
- [2] Ma G L, Song G P. Chinese Journal of Chromatography(马 桂林,宋根萍. 色谱), 1993, 11(1):43
- [3] Nakajima K , Kojima M , Fujita J. J Chromatogr , 1986 , 362 :281
- [4] Nakajima K, Kojima M, Fujita M, et al. J Chromatogr, 1984, 301:241
- [5] Halpern B , Sargeson A M , Turnbull K R. J Am Chem Soc , 1966 , 88 :4 630
- [6] Buckingham D A, Marzilli L G, Sargeson A M. J Am Chem Soc, 1967, 89(4):825
- [7] Kojima M , Hibino T , Ouyang Y , et al. Inorg Chim Acta , 1986 , 117(1):1
- [8] Hage R, Haasnoot J G, Reedijk J. Inorg Chim Acta, 1990, 172(1):19
- [9] Zhu W H, Wu F C, Huang T L. Chinese Journal of Chromatography(朱维晃,吴丰昌,黄廷林. 色谱), 2008, 26(2): 237
- $\left[\ 10 \ \right]$ Schilt A A , Taylor P J. Anal Chem , 1970 , 42(2) : 220
- [11] Thunecke F, Kálmán A, Kálmán F, et al. J Chromatogr A, 1996, 744:259
- [12] Kutal C , Sievers R E. Inorg Chem , 1974 , 13(4):897
- [13] Zhang X M. Modern chromatographic analysis. Shanghai:
 Fudan University Press(张祥民.现代色谱分析.上海:复旦大学出版社),2004
- [14] Cases J M , Villiéras F , Michot L J , et al. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp , 2002 , 205(1/2) :85
- [15] Palmer R A , Fay R C , Piper T S. Inorg Chem , 1964 , 3 : 875
- [16] Akama Y, Iwadate T, Tong A, et al. J Chromatogr A, 1997, 789(1/2):479