

金属离子与卟啉的嵌入反应动力学研究

VII. 一元酸根催化 Cu(II) 与溴化间-四(N-乙酸甲酯基-3-吡啶基)卟啉的配位反应

潘志权 董平安 任建国 秦子斌*

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

研究了在 $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、离子强度 0.5mol/L (KCl) 条件下, 甲酸根、乙酸根、丙酸根和丁酸根分别催化 Cu(II) 离子与四溴化间-四(N-乙酸甲酯基-3-吡啶基)卟啉 ($\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMSpyPBr}_4}$) 的反应动力学及其机理, 该类反应对卟啉和 Cu(II) 离子均为一级反应, 反应动力学方程为: $d[\text{CuP}^{4+}]/dt = k\{(1.0 + b[\text{A}^-]) / (1.0 + K_{3,4} \cdot [\text{H}^+]^2)\} [\text{Cu}^{2+}][\text{P}]_{\text{T}}$. 在甲酸-甲酸根缓冲体系中, $k = 2.98\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $b = 1.54 \times 10^2\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$, $K_{3,4} = 6.928 \times 10^3$; 在乙酸-乙酸根缓冲体系中, $k = 3.42\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $b = 2.29 \times 10^2\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$, $K_{3,4} = 6.928 \times 10^3$; 在丙酸-丙酸根缓冲体系中, $k = 3.00\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $b = 5.90 \times 10^2\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$, $K_{3,4} = 7.007 \times 10^3$; 在丁酸-丁酸根缓冲体系中, $k = 3.14\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $b = 3.75 \times 10^2\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$, $K_{3,4} = 6.921 \times 10^3$; 讨论了有机酸根的碱性与催化活性的关系。

关键词: 化学反应动力学 嵌入反应 卟啉 铜离子

重金属离子和芳香性有机含氮碱均能催化金属离子与自由碱卟啉的反应^[1-6]。作者曾报道了几种脂肪酸根催化铜(II)卟啉的生成反应^[7]。对金属离子与水溶性卟啉在脂肪酸及其相应酸根组成的缓冲体系中嵌入反应的系统研究, 有着重要的理论意义和实际价值。本文报道 Cu(II) 离子与水溶性卟啉溴化间-四(N-乙酸甲酯基-3-吡啶基)卟啉(简记为 $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMSpyPBr}_4}$) 与 Cu(II) 分别在甲酸、乙酸、丙酸、丁酸及其相应酸根的缓冲体系中的反应动力学和机理。

实 验 部 分

试剂 $\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMSpyPBr}_4}$ 按文献[8]合成, 其他试剂均为分析纯, 溶剂为去离子水。

测量仪器 UV-240 型紫外-可见分光光度计(日本岛津); pHs-3 型数字式酸度计(武汉电工业仪表厂); JW-0.001 型恒温水浴(江苏省泰县无线电厂)。

实验测量 在 $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $I = 0.5\text{mol/L}$ (KCl) 条件下, 用 pH 电位法测得脂肪酸的离解常数

本文于1993年8月7日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 联系人。

pK_a : $pK_a(\text{HFO})=3.44$, $pK_a(\text{HAc})=3.48$, $pK_a(\text{HPr})=4.57$, $pK_a(\text{HBu})=4.48$; 及其酸根与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的配位常数 β : $\beta_1(\text{CuFO})=93.3$, $\beta_1(\text{CuAc})=31.5$, $\beta_2(\text{CuAc}_2)=6.00 \times 10^2$, $\beta_1(\text{CuBu})=74.1$, $\beta_1(\text{CuPr})=63.1$.

在 $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $I=0.5\text{mol/L}(\text{KCl})$ 、卟啉的初始总浓度约 10^{-5}mol/L 及其对卟啉为假一级条件下, 分别改变 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子浓度、溶液 pH 值或缓冲剂浓度, 于波长 545nm 处记录反应体系的吸光度~时间($A \sim t$)曲线。为防止 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子水解, 实验体系 pH 值不超过 5.0。选用实验温度为 35°C 是为了模拟接近人体条件下的反应状况。

在实验条件下, 测定自由碱卟啉在水溶液中及其在乙酸-乙酸根缓冲系中的吸收光谱。在上述其他缓冲系中亦有类似的光谱。

结 果 与 讨 论

一. $\text{H}_2\text{P}^{4+}-\text{A}^-$ 缔合物的形成

由自由碱卟啉在去离子水溶液中及其在乙酸-乙酸钠 ($\text{HAc}-\text{NaAc}$) 缓冲体系中的吸收光谱(图 1)可见, 其吸收光谱与二氢卟啉(H_4P^{6+})的类似, 由此推知 H_2P^{4+} 与乙酸根形成 $\text{H}_2\text{P}^{4+}-\text{Ac}^-$ 缔合物, 这可能是乙酸根的氧原子与卟啉环内 N 上的 H 形成氢键。其他酸根均能与 H_2P^{4+} 缔合, 它们的吸收光谱与 $\text{H}_2\text{P}^{4+}-\text{Ac}^-$ 的相似。

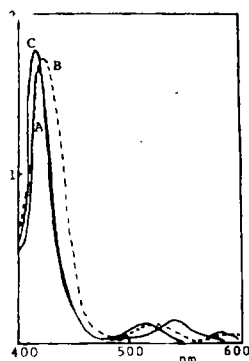


图 1 H_2P^{4+} 及 $\text{Cu}(\text{II})\text{P}$ 在溶液中的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectrum of both the H_2P^{4+} and $\text{Cu}(\text{II})\text{P}$ in aqueous solution($\sim 10^{-5}\text{mol/L}$)

A-absorption spectrum of the H_2P^{4+} in aqueous solution (pH = 4.5)

B-absorption spectrum of the H_2P^{4+} in $\text{HAc}-\text{NaAc}$ buffer system (pH = 4.12)

C-absorption spectrum of the $\text{Cu}(\text{II})\text{P}$ in aqueous solution

二. 铜(II)卟啉生成的表观速率常数 k_{obs}

在确定的缓冲溶液中, 测得 $\text{Cu}(\text{II})$ 与自由碱卟啉的 $A-t$ 曲线, 根据^[9]

$$\lg(A_{t+\tau}-A_0) = \lg(A_\infty-A_0) - \lg(1-e^{-k_{\text{obs}}t}) - k_{\text{obs}}t / 2.303 \quad (1)$$

用一元线性回归求得各 k_{obs} 值, 其直线的相关系数均为 0.99 以上, 表明在实验测定条件下, 所研究的体系对卟啉为一级的。据此, 设

$$d[\text{CuP}^{4+}] / dt = k_{\text{obs}}[\text{P}]_{\text{T}} \quad (2)$$

$[\text{CuP}^{4+}]$ 表示 $\text{Cu}(\text{II})$ 卟啉配合物的浓度, $[\text{P}]_{\text{T}}$ 表示各种形式自由卟啉(H_4P^{6+} 、 H_2P^{4+})的瞬时总浓度, 在实验条件下, 表观速率常数 k_{obs} 是体系中 H^+ 、脂肪酸根及 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度的函数, 故 $k_{\text{obs}} = f([\text{H}^+], [\text{Cu}^{2+}], [\text{A}^-])$.

1. k_{obs} 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子浓度的关系

固定乙酸总浓度和溶液 pH 值, 测得 k_{obs} 随 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子浓度的增大而增大, 且成直线关系(图 2), 各直线的相关系数均在 0.99 以上, 在甲酸、丙酸和丁酸体系中也得到类似结果。

由此可知

$$k_{\text{obs}} = a[\text{Cu}^{2+}] \quad (3)$$

斜率 a 是酸根浓度 $[\text{A}^-]$ 和溶液 pH 值的函数. 设

$$a = kf_1([\text{A}^-]) \cdot f_2([\text{H}^+]) \quad (4)$$

固定溶液 pH 值时, 令 $kf_2([\text{H}^+]) = a_1$

$$\text{则 } a = a_1 f_1([\text{A}^-]) \quad (5)$$

固定乳酸根浓度 $[\text{A}^-]$ 时, 令 $kf_1([\text{A}^-]) = a_2$

$$\text{则 } a = a_2 f_2([\text{H}^+]) \quad (6)$$

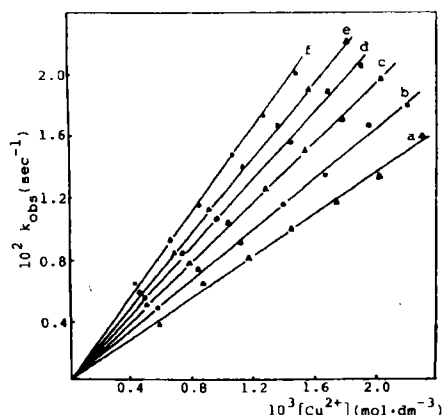


图2 乙酸-乙酸钠缓冲溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子与

$\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS pyPBr}_4}$ 反应的 $k_{\text{obs}} \sim [\text{Cu}^{2+}]$ 的关系

Fig.2 $k_{\text{obs}} \sim [\text{Cu}^{2+}]$ curve of reaction of Cu^{2+} with

$\text{H}_2\text{T}_{\beta\text{-N-ACMS pyP}^{4+}}$ in HAc-NaAc buffer

system pH = 4.09, $T = 35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$,

$I = 0.5 \text{ mol/L (KCl)}$, $[\text{P}]_0 = 10^{-5} \text{ mol/L}$

analytical total concentration of acetic acid (mol/L):

a- 1.143×10^{-2} ; b- 1.548×10^{-2} ;

c- 2.282×10^{-2} ; d- 2.849×10^{-2} ;

e- 3.421×10^{-2} ; f- 3.991×10^{-2}

2. 斜率 a 与酸根浓度 $[\text{A}^-]$ 的关系 在固定溶液 pH 值之下, 改变酸根浓度, 各直线的斜率 a 随缓冲剂浓度的增大而增大(图 2), 以直线的斜率 $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])_{\text{A, H}}$ (即式(3)中的 a) 对酸根的浓度 $[\text{A}^-]$ 作图, 得到图 3 所示的直线, 经拟合得

$$a = \left(\frac{\partial k_{\text{obs}}}{\partial [\text{Cu}^{2+}]} \right)_{\text{A, H}} = l_0 + l_1 [\text{A}^-] = l_0 \left(1.0 + \frac{l_1}{l_0} [\text{A}^-] \right) \quad (7)$$

令 $l_1 / l_0 = b$, 则

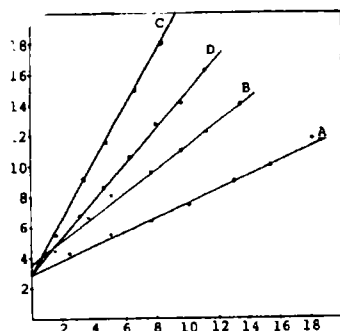
$$a = l_0 (1.0 + b [\text{A}^-]) \quad (8)$$

对比式(5)得到, $l_0 = a_1 = k \cdot f_2([\text{H}^+])$ 及 $f_1([\text{A}^-]) = 1.0 + b [\text{A}^-]$. 不同的缓冲体系的 a_1 、 b 值列于表 1, 式(8)中提出一公因子 l_0 是基于尝试, 其合理性将在后面证明.

表 1 各体系的 a_1 和 b 值

Table 1 Values of a_1 , b for Every System

buffer system	HFO-FO ⁻	HAc-Ac ⁻	HPr-Pr ⁻	HBu-Bu ⁻
a_1 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$)	3.00	3.40	3.00	3.20
$10^2 b$ ($\text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$)	1.54	2.29	5.90	3.75

图3 各体系的斜率 a 与其酸根浓度的相关关系Fig.3 Correlation of the slope a with $[A^-]$ for every systemA: curve of $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])_{\text{pH}, A} \sim [\text{Fo}^-]$ B: curve of $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])_{\text{pH}, A} \sim [\text{Ac}^-]$ C: curve of $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])_{\text{pH}, A} \sim [\text{Pr}^-]$ D: curve of $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])_{\text{pH}, A} \sim [\text{Bu}^-]$

scale of abscissa:

A— $10[\text{Fo}^-](\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$, B— $10^3[\text{Ac}^-](\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ C— $10^3[\text{Pr}^-](\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$, D— $10^3[\text{Bu}^-](\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

scale of ordinate:

A、B、D— $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1})$ C— $10^{-1}(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1})$

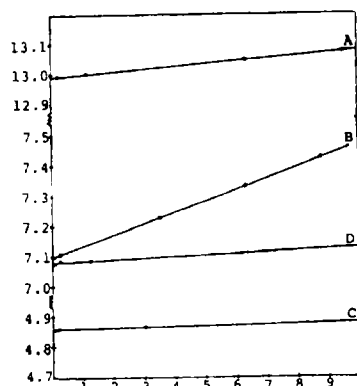
3. a 与 pH 值的关系 固定体系中的酸根浓度, 改变溶液 pH 值, 测定 k_{obs} 随 Cu^{2+} 浓度的变化 $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])_{\text{H}, A}$, 发现以 $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])_{\text{H}, A}^{-1}$ 分别对反应体系 H^+ 离子浓度平方作图, 得到相应的直线(图 4)。

图4 斜率倒数 $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])^{-1}$ 与 $[\text{H}^+]^2$ 的相关关系Fig.4 Correlation of the $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])^{-1} \sim [\text{H}^+]^2$ concentration of $A^{-1}(\text{mol} / \text{L})$:A: $[\text{Fo}^-] = 1.042 \times 10^{-2}$; B: $[\text{Ac}^-] = 1.350 \times 10^{-2}$;C: $[\text{Pr}^-] = 9.910 \times 10^{-3}$; D: $[\text{Bu}^-] = 9.582 \times 10^{-3}$; $[\text{P}]_{\text{T}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol} / \text{L}$; $I = 0.5 \text{mol} / \text{L}(\text{KCl})$; $T = 35.0 \pm 0.1^\circ \text{C}$ scale of abscissa: A、C、D— $10^7[\text{H}^+]^2$; B— $10^6[\text{H}^+]^2$

scale of ordinate:

A— $(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])^{-1}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1})$ B、C、D— $10^2(\partial k_{\text{obs}} / \partial [\text{Cu}^{2+}])^{-1}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1})$

此表明在测定酸根浓度条件下, 其直线方程为



$$a^{-1} = \left(\frac{\partial k_{\text{obs}}}{\partial [\text{Cu}^{2+}]} \right)^{-1}_{\text{H}, A} = l_0' + l_1' [\text{H}^+]^2 = l_0' (1.0 + \frac{l_1'}{l_0'} [\text{H}^+]^2) \quad (9)$$

$$\text{令 } l_1' / l_0' = K_{3,4}$$

$$\text{则得 } a = l_0'^{-1} / (1.0 + K_{3,4} [\text{H}^+]^2) \quad (10)$$

对比式(6)可知, $(1.0 + K_{3,4} [\text{H}^+]^2)^{-1} = f_2([\text{H}^+])$, $l_0'^{-1} = a_2 = kf_1([A^-])$. 不同缓冲体系有不同的 a_2 和 $K_{3,4}$ 值(表 2). 表中的 $K_{3,4}$ 实为卟啉 P^{2+} 的第三、四级累积质子化常数. 因此, 式(9)中提出公因子 l_0' 后, 括号中的部分为 H_2P^{4+} 在 H_4P^{6+} 离解平衡体系中的分布系数的倒数.

表 2 各缓冲体系的 a_2 和 $K_{3,4}$ 值Table 2 Value of a_2 and $K_{3,4}$ for Every Buffer System

buffer system	HFO—Fo ⁻	HAc—Ac ⁻	HPr—Pr ⁻	HBu—Bu ⁻
a_2	7.70	14.09	20.61	14.12
$10^{-3}K_{3,4}$	6.928	5.049	7.007	6.921

结合式(3)、式(4)及 $f_1([A^-])$ 、 $f_2([H^+])$ 的函数式, 得到:

$$k_{\text{obs}} = k \cdot \frac{1.0 + b[A^-]}{1.0 + K_{3,4}[H^+]^2} [Cu^{2+}] \quad (11)$$

以及

$$\frac{d[CuP]}{dt} = k \cdot \frac{1.0 + b[A^-]}{1.0 + K_{3,4}[H^+]^2} [Cu^{2+}] [P]_T \quad (12)$$

4. k 值的计算 对于 $HAc-Ac^-$ 缓冲体系, 由 $a_1 = 3.40 = k \cdot f_2([H^+])$, 得 $k = a_1 / f_2([H^+]) = a_1 / (1.0 + K_{3,4}[H^+]^2)$, 结合图 2 的条件 $pH = 4.09$ 算得 $k = 3.40$; 由 $a_2 = 14.09 = k \cdot f_1([A^-])$, 得 $k = a_2 / (1.0 + b[A^-])$, 结合图 4 的条件 $[Ac^-] = 0.0135 \text{ mol/L}$, 算得 $k = 3.44$. 可见, 由两组数据求得的 k 值基本一致, 说明式(5)的假设是合理的, 取 k 的平均值为 $k = (3.40 + 3.44) / 2 = 3.42 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1})$.

用类似的方法求得 $HFO-FO^-$ 、 $HPr-Pr^-$ 和 $HBu-Bu^-$ 缓冲体系中 k 的平均值为:

$HFO-FO^-$ 缓冲体系: $k = (2.96 + 3.00) / 2 = 2.98$;

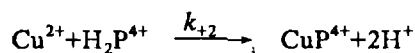
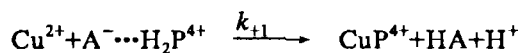
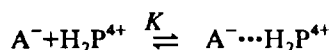
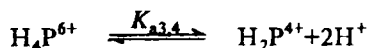
$HPr-Pr^-$ 缓冲体系: $k = (3.00 + 3.01) / 2 = 3.00$;

$HBu-Bu^-$ 缓冲体系: $k = (3.20 + 3.07) / 2 = 3.14$.

由此证明, 本文所导出的实验动力学方程(12)是合理的.

三. 讨论

根据 Edwards-Greene-Ross^[10] 定则, 结合实验动力学方程(12), 并注意到在实验 pH 范围内溶液中存在着卟啉的离解平衡, 提出 Cu^{2+} 与 H_2P^{4+} 的反应机理:



上述各个反应步骤中, 最后两步是相互平行的速率决定步骤, 故有

$$d[CuP^{4+}] / dt = k_{+1}[A^- \cdots H_2P^{4+}][Cu^{2+}] + k_{+2}[Cu^{2+}][H_2P^{4+}] \quad (13)$$

由前置平衡步骤知

$$K = \frac{[A^- \cdots H_2P^{4+}]}{[H_2P^{4+}][A^-]} \quad (14)$$

$$[H_2P^{4+}] = \frac{1.0}{1.0 + (K_{3,4})^{-1}[H^+]^2} [P]_T \quad (15)$$

式(15)右边的分式部分为 H_2P^{4+} 在平衡溶液中的分布系数. 将式(14)及(15)整理代入式(13), 有

$$d[CuP^{4+}] / dt = (k_{+2} + k_{+1}K[A^-])[Cu^{2+}][H_2P^{4+}] = k_{+2} \frac{1.0 + K(k_{+1}/k_{+2})[A^-]}{1.0 + (K_{3,4})^{-1}[H^+]^2} [Cu^{2+}][P]_T \quad (16)$$

式(16)与式(12)有完全相同的形成, 比较两式得到

$$k = k_{+2}, Kk_{+1} = bk_{+2}, 1.0 / K_{a3,4} = K_{3,4}$$

四种一元羧酸根催化 Cu(II) 离子嵌入 H_2P^{4+} 的反应动力学参数列于表 3。

表 3 脂肪酸根催化反应的动力学参数

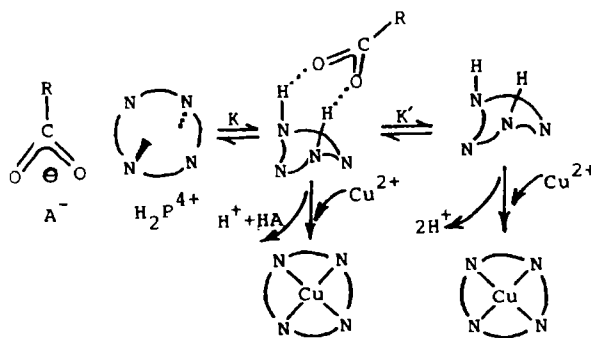
Table 3 Kinetic Parameters of Catalytic Reaction with Anion of the Fatty Acid

buffer system	k_{+2} $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$	Kk_{+1} $\text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$	$K_{a3,4}$
H ₂ PO ₄ ⁻ -HPO ₄ ²⁻	2.98	4.62×10^2	1.44×10^{-4}
HAc-Ac ⁻	3.42	7.80×10^2	1.85×10^{-4}
HPr-Pr ⁻	3.00	1.77×10^3	1.43×10^{-4}
HBu-Bu ⁻	3.14	1.20×10^3	1.44×10^{-4}

由表 3 可见, 在不同缓冲体系中用动力学方法测得的 $K_{a3,4}$ 彼此非常接近, 且与光度滴定测得的 $H_2T_{\beta-N-ACMSPyP^{4+}}$ 离解常数 $K_{a3,4} = 1.55 \times 10^{-4}$ ^[8] 值一致, 证明所提出的反应机理是合理的。

由反应机理得到的四种体系的动力学参数 k_{+2} 相近, 因为 k_{+2} 与酸根离子浓度无关, 是无催化剂时的反应速率常数。 $k_{+1}K$ 值的大小取决于酸根 A⁻ 亲质子能力的强弱, 酸根亲质子性愈强, 则其与卟啉环的 N-H 形成氢键就愈强, 因而 $H_2P^{4+} \cdots A^-$ 缔合物的 K 值也将愈大, 过渡态化合物 $[H_2P^{4+} \cdots A^-]$ 与 Cu(II) 离子反应脱去 HA 的速度也随之加快, 所以 k_{+1} 随酸根的亲质子能力 $[Pr^-(pK_a = 4.57) > Bu^-(pK_a = 4.48) > Ac^-(pK_a = 4.38) > Fo^-(pK_a = 3.34)]$ 的增加而增加, 这与实验测得的 $k_{+1}K$ 变化的顺序一致。

根据图 1 中谱线 B 与二氢卟啉的光谱类似, 结合反应动力学数据分析, 拟定酸根催化 Cu(II) 离子嵌入 $H_2T_{\beta-N-ACMSPyP^{4+}}$ 的反应模式为



此模式表明, 酸根离子 RCOO⁻ 中的氧原子能与卟啉环内的吡咯的氮原子上的氢原子形成氢键, 负离子的引入降低了卟啉环上的正电荷并使卟啉环变形, 加速环内 N-H 的质子从环内离去, 催化 Cu²⁺ 嵌入到卟啉环内。

参 考 文 献

- [1] Dolphin, D., *The Porphins*, Vol.1-7, New York Academic Press, 1978.
- [2] Lavallec, D. K., *Coord. Chem. Rev.*, **61**, 55(1985).
- [3] 秦子斌、潘志权、程海斌、任建国, *化学学报*, **48**, 325(1990).
- [4] Tabata, M., Tanaka, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1955(1983).
- [5] Baum, S. J., Planç, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 910(1966).
- [6] Mauzcrall, D., *Biochemistry*, **4**, 1801(1965).
- [7] 李飞跃、任建国、秦子斌, *无机化学学报*, **2**(4), 41(1986).
- [8] 潘志权、任建国、秦子斌, *无机化学学报*, **5**(4), 88(1989).
- [9] 金家骏, *液相化学反应动力学原理*, 上海科学技术出版社, p.6, 1984.
- [10] Edwards, J. O., Greene, E. F., Ross, J., *J. Chem. Educ.*, **45**, 381(1968).

STUDIES ON KINETICS OF INCORPORATION OF METAL ION INTO PORPHYRIN

VII. REACTION OF Cu^{2+} WITH TETRAKIS (N-CARBOMETHOXYMETHYL- 3-PYRIDYL) PORPHYRIN BY THE ANION CATALYSIS OF FATTY ACID

Pan Zhiquan Dong Pingan Ren Jianguo Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

(National Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Kinetics of the coordination reaction of tetrakis(N-carbomethoxymethyl-3-pyridyl) porphyrin with $\text{Cu}(\text{II})$ ion have been studied in formate, acetate, propionate and butyrate buffer solution and in the range of pH 3-5 at $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ and an ionic strength of $0.5\text{mol/L}(\text{KCl})$. The reaction is found to be first order for both $\text{Cu}(\text{II})$ and porphyrin and to be anion catalysis of organic acid. The effect of concentration of catalyst and metal ion, and pH value of solution were discussed. The rate equation of the reaction were expressed as $d[\text{CuP}^{4+}]/dt = k\{(1.0+b[\text{A}^-])/(1.0+K_{3,4}[\text{H}^+]^2)\}[\text{Cu}^{2+}][\text{P}]$; where $k=2.98\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $b=1.54 \times 10^2\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$, $K_{3,4}=6.928 \times 10^3$, for formate buffer system; $k=3.42\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $b=2.29 \times 10^2\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$, $K_{3,4}=5.409 \times 10^3$, for acetate system; $k=3.00\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $b=5.90 \times 10^2\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$, $K_{3,4}=7.007 \times 10^3$, for propionate system; $k=3.14\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $b=3.75 \times 10^2\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$, $K_{3,4}=6.921 \times 10^3$, for butyrate system. The mechanism of the reaction were proposed. The deformation of the ring of porphyrins is the general condition in the reaction.

Keywords: chemical reaction kinetics Incorporate reaction porphyrin
copper(II) ion