

研究简报

铜(II)及其配合物催化胆红素氧化动力学的研究

刘 壮* 曾百肇** 周性尧
(武汉大学化学系, 武汉 430072)

本文用电化学, 吸收光谱等方法对 Cu^{2+} 及其配合物与胆红素在碱性(pH10)条件下的作用规律进行了研究, 发现 Cu^{2+} 及其配合物对胆红素的氧化的催化作用依配合物的稳定性和配体齿数不同而异。在胆红素的氧化过程中, 真正起氧化作用的是溶解氧。

关键词: 胆红素 铜(II)及其配合物 胆红素的氧化 催化反应

引 言

有关胆红素(BR)与金属离子的作用情况, 在六七十年代有几位作者在他们的研究报告里提及过^(1~3), 但他们多注重金属离子对 BR 稳定性的影响这一表面现象, 而对有关反应的实质未进行深入研究。从那以后, 在较长一段时间里很少有相关内容的研究报道⁽⁴⁾, 直到最近才又看到少数有关内容的论文发表, 但其目的则是研究 BR 的测试方法, 而很少涉及到有关反应机理^(5,6)。因此, BR 与金属离子的作用过程至今尚不太清楚。本文旨在研究 Cu^{2+} 及其配合物与 BR 的作用机制及反应动力学。

实 验 部 分

一. 主要仪器与试剂

JP₃-1 型示波极谱仪(山东电讯七厂)和三电极系统。

$2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ BR(Sigma 公司出品, 纯度为 99%)储备液为称取一定量 BR 溶于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ NaOH 溶液配成, 并置于冰箱中保存(可使用二天左右)。其他试剂均为分析纯, 用二次蒸馏水配制。

二. 实验方法

取一定量氨(或胺类化合物)溶液于小烧杯中(pH10), 并向其中加入适量 Cu^{2+} 和 BR 溶液, 然后用极谱仪检测混和溶液在 -0.83V 或 -1.5V (vs SCE)左右的阴极波高的变化。

结 果 与 讨 论

一. 胆红素与铜(II)及其配合物的作用情况

本文于1993年10月4日收到。

* 北京石油化工学院化工系。

** 联系人。

在碱性条件下,当无过渡金属离子等存在时,BR常用氧的作用而逐渐从橙红变成无色或棕色(BR浓度较高时),但当向BR溶液中加入少量 Cu^{2+} 时,BR会被迅速氧化,其反应产物则依介质不同而稍有区别,如:在磷酸盐中BR被氧化成无色或棕黄色产物,而在氨性介质中则是被氧化成胆绿素(BV),BV再在较长时间后变成上述产物。我们认为这种介质的影响与介质跟 Cu^{2+} 的作用有关。因为 Cu^{2+} 易形成配合物,在不同介质(配体)中, Cu^{2+} 与介质的作用不一样而使其与BR的作用情况不尽相同。下面是 Cu^{2+} 与BR在几种介质中的作用快慢顺序:NaCl $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ NH_2OH N_2H_4 cn EDTA DTPA。由此可知,当介质与 Cu^{2+} 的配位能力增强时,反应速度有减慢趋势。

比较除氧与否对BR的氧化的影响,得知在缺氧条件下,BR较难被氧化。这在极谱上表现为波高变化很小,在吸收光谱上则表现为无BV- Cu^{2+} 吸收峰(图1)。这说明在有 Cu^{2+} 存在时,BR的氧化仍与氧有关。

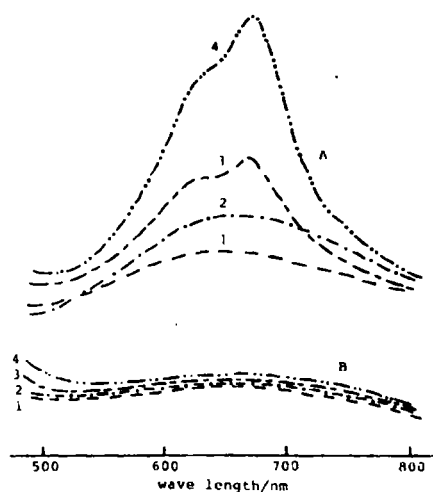


图1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

1. $0.1\text{mol/L NaCl}(\text{pH}10)+1\times 10^{-5}\text{mol/L Cu}^{2+}$
2. $0.1\text{mol/L NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}(\text{pH}10)+1\times 10^{-5}\text{mol/L Cu}^{2+}$
3. $1+1\times 10^{-5}\text{mol/L BR}$
4. $2+1\times 10^{-5}\text{mol/L BR}$

The solution was deaerated (B) or not (A).

二.铜(II)及其配合物催化BR氧化反应的动力学

1.反应级数和速率常数 基于在BR变化时,伴随着BR和(或)BV极谱波高的变化,而BR和BV波高又分别与它们的浓度成线性关系,因此可利用极谱法来研究BR氧化反应的动力学。设反应过程中 Cu^{2+} 与BR的计量关系为 $m:n$ (氧的浓度基本不变,其影响可不予考虑),在实验中若保持 Cu^{2+} 的浓度远大于BR的浓度,则反应的速度方程式可表示为:

$$r = k[\text{BR}]^n = k'h^n \quad (h\text{-BR 或 BV 的极谱波高})$$

首先,让我们假设 $n=1$,并以 $\ln(h_0/h_t)$ 对时间 t 做图(h_0 :起始波高, h_t :任意时波高)。结果,发现在各种介质中 $\ln(h_0/h_t) \sim t$ 均为线性关系。这表明在各介质中,BR的反应级数均

为 1. 由 $\ln(h_0/h_t) \sim t$ 线的斜率求得的相应的表观反应速率常数如表 1 所示。从表中可看出, 在相同温度和浓度条件下, Cu^{2+} 与介质的配合物越稳定, Cu^{2+} 对 BR 氧化的影响越小, 反应越难进行。

2. 活化能 根据阿仑尼乌斯公式, Cu^{2+} 和 BR 的反应速度常数 k 与温度有如下关系:

$$\ln k = -E/RT + B \quad (E: \text{表观反应活化能})$$

因此, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 做图, 即可从所得直线的斜率求得反应的活化能。本文由此求得的活化能值见表 1。

表 1 反应速率常数、累积稳定化常数和活化能

Table 1 Reaction Rate Constant, Stabilization Constant and Activity Energy

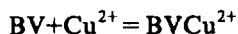
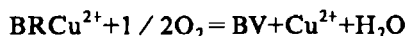
medium series ($C=0.2\text{mol/L}$)	NaCl	NH_2OH	$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
rate constant $k(\text{s}^{-1}) \times 10^{-2} (T=289 \pm 1\text{K})$	4.6	2.5	2.4	0.10
* stabilization constant $\lg \beta_4$	-0.6	4.1	12.68	19.99
activity energy (kJ/mol) $\times 10$	1.6	1.7	5.2	13

* from "Lange's Handbook of Chemistry", eleventh edition, Mc Gran-Hill book company(1973).

三. 配体浓度和齿数对反应的影响

考虑到 Cu^{2+} 可与多种配体形成不同配位数的配合物, 我们通过改变配体浓度考察了不同配位数的 Cu^{2+} 配合物对 BR 氧化快慢的影响。结果表明, 配位数愈多, BR 氧化速度愈慢。当配体能与 Cu^{2+} 形成螯合物时, 溶液中的反应明显减慢, 而且这种反应随配体齿数增多呈递减趋势。如 BR 的氧化在乙二胺中比在 EDTA 中快, 但比在氨缓冲溶液中慢等。然而, 单从游离 Cu^{2+} 浓度大小来看, 这种现象难以得到很合理的解释。因此我们认为除游离的少量 Cu^{2+} 可参与反应外, 一些低配位数(或低齿数)的 Cu^{2+} 配合物亦能参与反应, 只是后者可能还涉及到 BR 与 Cu^{2+} 配合物中配体发生置换这一过程。

综上所述, Cu^{2+} 及其配合物对 BR 氧化过程的影响实际上为一催化作用, 反应过程中真正的氧化剂是溶液中的氧。 Cu^{2+} 及其配合物的作用只是和 BR 以某种方式作用(结合), 从而促进 BR 氧化反应的发生。据此, 可认为溶液中发生了下述一系列反应。这与文献报道的反应机理有较大差异^(4,5)。



正象 Cu^{2+} 等对 BR 氧化有影响一样, Cu^{2+} 等对 BV 的氧化亦有作用, 因此, 溶液中 BV 的积蓄量与介质和 Cu^{2+} 的配位能力等直接相关, 介质不同, 反应产物 BV 被氧化的速度不同, 反应液呈现的颜色就不一样。

参 考 文 献

- [1] Velapoldi, R. A., Menis, O., *Clin. Chem.*, **17**, 1165(1971).
[2] Fog, J., Bugge-Asperheim, B., *Nature*, **203**, 756(1964).
[3] Van Norman, J. D., Humans, M. M., *Anal. Chem.*, **46**, 926(1974).
[4] Imer, S., Bela, H., Iren, K., Ferenc, M., *Inorg. Chim. Acta*, **106**, 181(1985).
[5] 王秉礼、刘 清、周性尧, 高等学校化学学报, **13**, 906(1992).
[6] 曾百肇、丁 军、周性尧, 分析化学, **21**, 621(1993).

CATALYTIC OXIDATION KINETICS OF BILIRUBIN IN THE PRESENCE OF CUPRIC ION AND ITS COMPLEXES

Liu Zhuang Zeng Baizhao Zhou Xingyao

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

The reaction kinetics and reaction mechanism of cupric ion and its complexes with bilirubin in aqueous solution (pH10) have been investigated by using electrochemical technique, absorption spectrum, etc. It was found that cupric ion and its complexes can catalyze the oxidation of bilirubin. In the reaction process, it was considered, bilirubin combined with cupric ion firstly, then it interacted with oxygen and was oxidized. The catalytic action of cupric complexes weakened with the increase of their stability. In this paper, the determination method for bilirubin, based on the oxidation reaction, has been discussed.

Keywords: bilirubin oxidation of bilirubin cupric ion and its complex catalytic reaction