

停流分光光度法研究铁卟啉与胍反应动力学

钟新华 黄杰生 周永治* 林华宽 卜显和 申泮文

(南开大学化学系, 天津, 300071)

用停流分光光度法研究了氯代四苯基卟啉铁(III) $[\text{FeT}(\text{p-X})\text{PPCl}]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$) 与胍在二氯甲烷溶液中的反应动力学, 求得了不同温度下反应的速率常数及活化参数, 初步探讨了反应机理。

关键词: 铁卟啉 胍 动力学 停流分光光度法

铁卟啉广泛存在各种血蛋白和酶中^[1], 它们在生命过程中的重要性是众所周知的^[2]。有关取代胍(尤其是单取代芳基胍)与血红蛋白(Hb), 肌红蛋白(Mb), 细胞色素 p-450 等的反应已有报道^[3, 4]。本文研究氯代四苯基卟啉铁与胍的反应动力学, 产物为六配位的亚铁卟啉胍加成物, 初步讨论了反应机理。

实 验 部 分

一. 化合物的合成

对位取代四苯基卟啉 $[\text{H}_2\text{T}(\text{p-X})\text{PP}]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$) 按文献[5]合成, $\text{Fe}(\text{III})\text{T}(\text{p-X})\text{PPCl}$ 按文献[6]合成。产物用 200-300 目中性氧化铝柱提纯两次, 洗脱剂为分析纯二氯甲烷+ 石油醚(1:1)。洗脱液用 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸处理, 以除去可能存在的氧桥二聚体。分离出的有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后旋转蒸发至近干, 在乙醇中结晶析出, 再在 1, 2-二氯乙烷+ 正庚烷混合溶剂中重结晶, 得到亮紫色的 $\text{FeT}(\text{p-X})\text{PPCl}$ 晶体。元素分析结果: 当 $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$, 分别有 C% 75.32, 75.43(75.07, 75.85); H% 3.84, 4.92(4.01, 4.77); N% 7.79, 7.44(7.96, 7.37), 括号内为计算值。

二. 溶剂提纯及溶液配制

分析纯二氯甲烷用活化过的分子筛处理, 过滤后蒸馏, 通干燥氮气 10 min 除氧。分析纯无水乙醇用镁条干燥后蒸馏。 $\text{Fe}(\text{III})\text{T}(\text{p-X})\text{PPCl}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$) 溶于二氯甲烷, 浓度 $2.00 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。1.00 ml 分析纯水合胍溶于 9.00 ml 乙醇中, 此溶液用二氯甲烷稀释成一系列所需浓度。溶剂均新鲜蒸馏纯化。

三. 仪器和实验

停流分光光度仪为 Union Giken 公司生产的 RA-401 型。光谱用岛津 UV-240 型光谱仪在室温下扫描, 见图(a)和(b)。胍在可见区无吸收。反应物与生成物在 379 nm 处吸光度

* 收稿日期: 1995-03-22。

天津市 21 世纪青年基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 钟新华, 男, 25 岁, 硕士。研究方向: 无机合成。

相差最大, 在此波长处检测停流信号, 即吸光度 A 随时间 t 的变化, 见图 2。按一级反应自动计算表观速率常数 k_{obs} (均取 3 次结果的平均值)。实验在氮气下进行, 温度恒定至 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

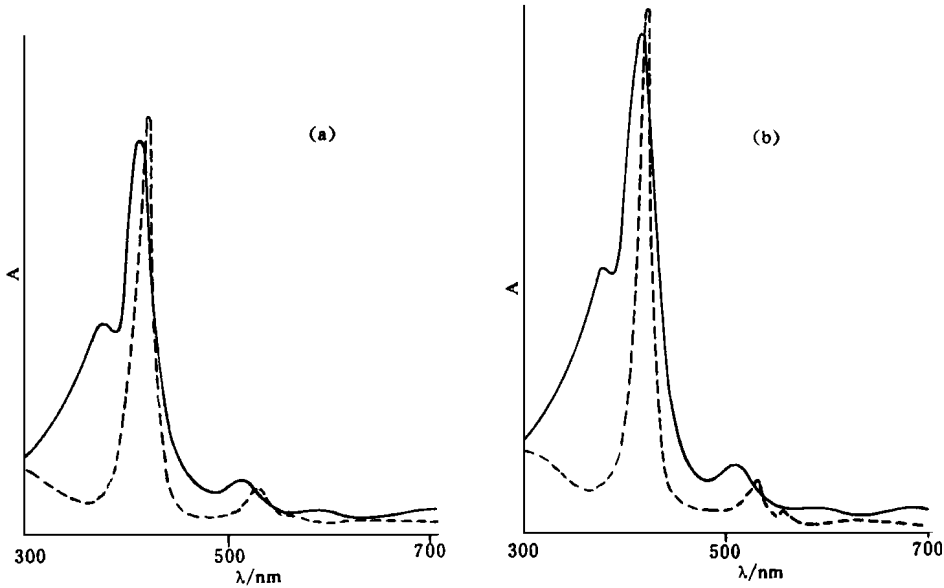


图 1 FeT (p-X)PPCl(实线)和 FeT (p-X)PP (NH₂NH₂)₂ 的紫外可见光谱

(a) X= H, (b) X= CH₃

Fig 1 UV-V is spectra of FeT (p-X)PPCl (solid line) and FeT (p-X)PP (NH₂NH₂)₂ (dash line)

(a)X= H, (b) X= CH₃

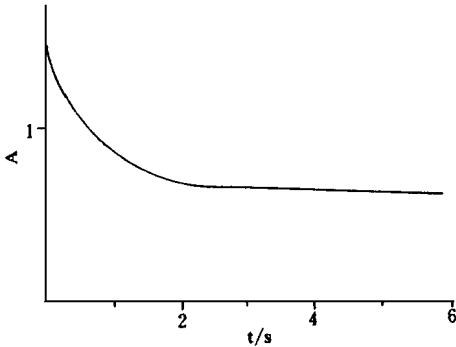


图 2 典型停流波迹($A-t$ 曲线)

Fig 2 A typical oscillographic trace of the stopped-flow ($A-t$ curve)

表 1 FeTPPCl 体系在不同胍浓度和温度下的 k_{obs}

Table 1 Influence of $[\text{NH}_2\text{NH}_2]$ on k_{obs} at Various Temperature of FeTPPCl System

T (K)	$[\text{NH}_2\text{NH}_2]$ ($10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)					
	1.20	3.00	6.00	9.00	12.00	15.00
278.2	0.100	0.258	0.530	0.800	1.070	1.320
283.2	0.118	0.298	0.602	0.900	1.186	1.520
288.2	0.140	0.350	0.690	1.048	1.360	1.699
293.2	0.160	0.392	0.785	1.190	1.549	1.960

结 果 和 讨 论

一. 反应级数和速率常数

实验时胂的浓度为 10^{-3} ~ 10^{-2} mol · dm⁻³ 数量级(见表 1 和表 2), 符合 $[\text{NH}_2\text{NH}_2] \gg [\text{FeT}(p\text{-X})\text{PPCl}]$ 的条件, 停流波迹(A-t 曲线)按对 $\text{FeT}(p\text{-X})\text{PPCl}$ 为准一级反应的模型能很好拟合, 得各不同实验温度下的 k_{obs} (s⁻¹), 列于表 1 和表 2。

再以所得 k_{obs} 对 $[\text{NH}_2\text{NH}_2]$ 作图, 两体系都得几乎通过原点的直线, 线性相关系数均在 0.997 以上, 故反应对胂也为一级, 总反应为二级反应, 速率方程为

$$\begin{aligned} r &= d[\text{FeT}(p\text{-X})\text{PPCl}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{FeT}(p\text{-X})\text{PPCl}] \\ &= k[\text{FeT}(p\text{-X})\text{PPCl}][\text{NH}_2\text{NH}_2] \end{aligned}$$

表 2 $\text{FeT}(p\text{-CH}_3)\text{PPCl}$ 体系在不同胂浓度和温度下的 k_{obs}

Table 2 Influence of $[\text{NH}_2\text{NH}_2]$ on k_{obs} at Various Temperature of $\text{FeT}(p\text{-CH}_3)\text{PPCl}$ System

T(K)	$[\text{NH}_2\text{NH}_2]$ (10^{-3} mol · dm ⁻³)					
	1.20	3.00	6.00	9.00	12.00	15.00
278.2	0.150	0.386	0.780	1.160	1.553	1.950
283.2	0.180	0.450	0.902	1.380	1.820	2.281
288.2	0.205	0.532	1.063	1.601	2.148	2.690
293.2	0.245	0.620	1.244	1.870	2.500	3.150

式中的速率常数 $k = k_{\text{obs}}/[\text{NH}_2\text{NH}_2]$, 列于表 3。

表 3 $\text{FeT}(p\text{-X})\text{PPCl}$ 体系不同温度下的速率常数 k

Table 3 Rate Constant k of $\text{FeT}(p\text{-X})\text{PPCl}$ System at Various Temperature

T(K)	k (dm ³ · mol ⁻¹ · s ⁻¹)	
	FeTPPCl	$\text{FeT}(p\text{-CH}_3)\text{PPCl}$
278.2	88.94	129.80
283.2	100.74	152.47
288.2	112.90	180.08
293.2	130.06	210.05

二. 活化参数

根据 Arrhenius 公式 $k = A e^{-E_a/RT}$, 由表 3 的数据, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 可得反应活化能 E_a 及频率因子 A 。由 $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$ 及绝对速率理论可推得^[7], $A = e \times \frac{k_B T}{h} \times e^{\Delta S^\ddagger/R}$, 从而得到 $\Delta S^\ddagger = R [\ln A - \ln \frac{k_B T}{h} - 1]$, 可求得 $\Delta S^\ddagger$ 。活化能和给定温度下的其余活化参数见表 4。

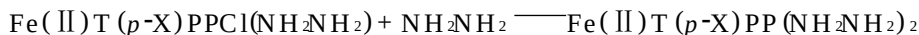
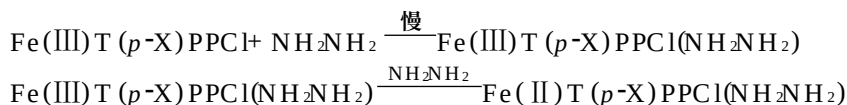
表 4 $\text{FeT}(p\text{-X})\text{PPCl}$ 与 NH_2NH_2 反应的活化参数

Table 4 Active Parameters of $\text{FeT}(p\text{-X})\text{PPCl}$ Reaction with NH_2NH_2

	FeTPPCl	$\text{FeT}(p\text{-CH}_3)\text{PPCl}$
E_a (kJ · mol ⁻¹)	17.38	22.29
$\Delta H_{298}^\ddagger$ (kJ · mol ⁻¹)	14.90	19.81
$\Delta S_{298}^\ddagger$ (J · mol ⁻¹)	-153.53	-132.75
$\Delta G_{298}^\ddagger$ (kJ · mol ⁻¹)	60.65	59.37

三. 反应机理探讨

Fe(III)T(p-X)PPCl与胍反应产物经光谱表征为Fe(II)T(p-X)PP(NH₂NH₂)₂,这与Battioni等^[8]报道CH₃NHNH₂还原FeTPPcl生成Fe(II)TPP(CH₃NHNH₂)₂相符。反应的活化能很小,但有一个大的负活化熵,这表明反应的每一步骤应都易活化,而且在过渡态,NH₂NH₂很可能已在铁卟啉的轴向取向和极化,使配位有一个近于S_N2的机理。据此可初步提出反应有如下主要步骤:



步骤1为速控步骤,它与反应为二级符合。步骤2因附近有已被有效活化的还原剂NH₂NH₂而变得易于进行,步骤3的配体交换因素时Cl⁻已不起电荷配衡作用及双胍配位物种对称性更高而更趋有利。这一机理的前一步骤都使后一步骤易于进行,但它的证实还需要更多证据和工作。

参 考 文 献

- [1] Doeff, M. M., Sweigart, D. A., O'Brien, P., *Inorg. Chem.*, **22**, 851(1983).
- [2] (a) Buchler J. W. in Smith, K. M. (ed). *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, the Netherlands, p. 157 (1975); (b) Dolphin, D. (ed), *The Porphyrins*, Academic Press, Inc, London, (1978); (c) Buchler, J. W. (ed), *Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands*, Springer-Verlag, (1987).
- [3] Evans, W. J., Wayda, A. L., Chang, C. W., Cwirla, W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 33(1978).
- [4] Zinner, H. A., Evans, W. J., Pluth, J. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 810(1980).
- [5] Adler, A. D., *J. Org. Chem.*, **32**, 476(1967).
- [6] Adler, A. D., Longo, F. R., Kim, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443(1970).
- [7] 傅献彩等, 物理化学(第四版), 高等教育出版社(1990).
- [8] Battioni, P., Mahy, J. P., Gillet, G., Mansuy, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1399(1983).

STUDY ON KINETICS OF REACTION BETWEEN IRON PORPHYRIN AND HYDRAZINE HYDRATE BY STOPPED-FLOW METHOD

Zhong Xinhua Huang Jieshen Zhou Yongqia

L in Huakuan Bu Xianhe Shen Panwen

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

The kinetics of reaction between chloroiron tetraphenylporphyrin FeT(p-X)PPCl (X=H, CH₃) and hydrazine hydrate in dichloromethane solution was investigated. The rate constant of the reaction at various temperature and active parameters were obtained. The mechanism of the reaction was explored.

Key words:

iron porphyrin

hydrazine

kinetics

stopped-flow method