

## 金属离子与卟啉的嵌入反应动力学研究

### II. 汞(II)催化锰(II)嵌入四溴化四(*N*-乙酸甲酯基-3-吡啶基)卟啉的反应

秦子斌\* 潘志权 程海斌 任建国

(武汉大学化学系, 武汉)

本文报道了在硝酸汞催化下 Mn(II)与四溴化四(*N*-乙酸甲酯基-3-吡啶基)卟啉在硼砂缓冲溶液中的反应动力学和机理。实验表明, Hg(II)催化 Mn(II)对该类卟啉的嵌入反应是通过“坐式(SAT)”中间配合物(Hg-SAP)而完成的; 在讨论催化剂浓度、溶液的 pH 值对反应影响的基础上, 得到了表观速率常数表达式  $k_{\text{obs}} = [\text{Hg}^{2+}][\text{Mn}^{2+}] / (k_0[\text{H}^+] + k[\text{Mn}^{2+}])$ , 其中  $k_0 = 26.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}$ ,  $k = 2.59 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}$ , 提出了该反应的机理和模式, 进而论证了卟啉环的变形是金属离子通过“SAT”中间化合物嵌入卟啉反应的必要条件。

1960 年, Fleischer 和 Wang<sup>[1]</sup> 提出金属离子与自由碱卟啉反应的中间过渡态“坐式(SAT)”配合物的概念, 得到了较多的实验支持, 但并不能解释所有的实验现象<sup>[2,3]</sup>。1970 年, Hambright<sup>[4]</sup> 提出卟啉环变形的观点。为进一步探索金属离子嵌入卟啉环的动力学规律, 本工作在  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (KCl), 以硼砂为缓冲系的条件下, 研究在 Hg(II) 离子催化下, 四价的四(*N*-乙酸甲酯基-3-吡啶基)卟啉( $\text{H}_2\text{P}$ )阳离子与 Mn(II) 的反应。实验结果表明, 锰(II)对卟啉的嵌入反应是通过“SAT”中间配合物(Hg(II)-SAP)而完成的, 卟啉环的变形是 Mn(II)嵌入的必要条件。

## 实 验

$\text{H}_2\text{P}$  为本室新合成的水溶性卟啉<sup>[5]</sup>。实验中所用的其它试剂均为分析纯, 溶剂为去离子水。

测量仪器为日本岛津 UV-240 型紫外可见分光光度计, pHs3 型酸度计(武汉电工仪表厂), JW-0.001 型恒温水浴(江苏省泰县无线电厂)。

动力学测量在  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、离子强度  $I = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (KCl)、以硼砂为缓冲系及假一级反应条件下进行。反应中 Mn(II) 离子的浓度远大于自由碱卟啉的总浓度(约  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。为防止 Mn(II) 离子的氧化, 实验中加入浓度为  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的抗氧剂  $\text{NH}_2\text{OH}$ 。在波长 461 nm 下, 记录反应体系的吸光度-时间曲线。

## 结 果

**反应产物和中间产物的鉴别** 为了解反应体系的物种, 本工作测量了自由卟啉( $\text{H}_2\text{P}$ )及

其与  $\text{Mn(II)}$ 、 $\text{Hg(II)}$  离子分别反应以及  $\text{Hg(II)}$  离子催化  $\text{Mn(II)}$  离子嵌入卟啉环过程中体系的紫外可见吸收光谱变化(图 1)。当向吸收曲线 B 的反应体系中加入  $\text{Mn(NO}_3)_2$  溶液时, 其吸收光谱保持不变。若将吸收曲线 D 的体系在  $60^\circ\text{C}$  恒温, 其吸收曲线转化为 B; 若向吸收曲线 D 体系中加入  $\text{Mn(NO}_3)_2$  溶液, 则  $429\text{ nm}$  肩峰下降, 并变为尖峰, 同时  $446\text{ nm}$  峰逐渐下降, 乃至完全消失, 而在  $461\text{ nm}$  处出现一个新峰, 并不断上涨, 最后谱线 D 转变为谱线 E。据此推测: 吸收曲线 B 的  $429\text{ nm}$  峰和 E 的  $429\text{ nm}$  峰是同一种稳定的  $\text{Hg(II)}$  卟啉化合物 ( $\text{Hg(II)}\equiv\text{P}$ ) 的特征吸收峰; 吸收曲线 C 的  $461\text{ nm}$  峰和 E 的  $461\text{ nm}$  峰是同一种  $\text{Mn(II)}$  卟啉化合物 ( $\text{Mn(II)}\equiv\text{P}$ ) 的特征吸收峰; 而谱线 D 的  $429\text{ nm}$  肩峰及  $446\text{ nm}$  峰应该是两种汞(II)-卟啉的活泼中间体(记为 I 和 II)的吸收峰。为进一步判明谱线 D 的  $446\text{ nm}$  峰的性质, 尝试用计算机对该谱峰进行两质点分峰, 证明  $446\text{ nm}$  峰是新峰而不是  $\text{Hg(II)}\equiv\text{P}$  和  $\text{Mn(II)}\equiv\text{P}$  两化合物特征峰的迭加峰。

在本工作的动力学实验的反应溶液中, 反应物的浓度关系不同于图 1 的反应条件, 所采用的自由卟啉的浓度约为  $\text{Hg(NO}_3)_2$  浓度的  $10\text{--}100$  倍, 而溶液中  $\text{Mn(NO}_3)_2$  的浓度又约为自由卟啉浓度的  $100$  倍, 因此, 生成的  $\text{Hg(II)}\equiv\text{P}$  化合物的浓度可以忽略不计。

**Hg(II) 离子催化 Mn(II) 离子嵌入卟啉的反应动力学** 由于反应在假一级的条件下进行, 自由卟啉与金属离子的反应对卟啉是一级的, 故有:

$$d[\text{Mn(II)P}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{卟啉}] \quad (1)$$

其中表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  可表示为:

$$k_{\text{obs}} = f([\text{H}^+], [\text{Mn}^{2+}], [\text{Hg}^{2+}]) \quad (2)$$

根据 Guggenheim<sup>[6]</sup> 提出的方法, 有关系式:

$$\ln(A_{t+\tau} - A_t) = \ln(A_\infty - A_0) + \ln(1 - e^{-k_{\text{obs}}\tau}) - k_{\text{obs}}t \quad (3)$$

式(3)中,  $A_t$ 、 $A_{t+\tau}$  分别为时刻  $t$  和  $t+\tau$  时体系的吸光度,  $t$  为时间,  $\tau$  为某固定的时间间隔, 一

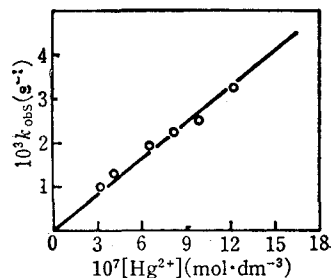


图 2  $\text{Hg}^{2+}$  离子浓度对  $k_{\text{obs}}$  的影响  
 $\text{pH}=7.82$ ,  $[\text{Mn}^{2+}]=5.17 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{P}]\approx 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  
 硼砂浓度  $=0.02\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

般取半衰期  $t_{1/2}$  的  $2\text{--}3$  倍,  $A_0$ 、 $A_\infty$  分别为反应开始和达到平衡时体系的吸光度。因此, 式(3)为对时间  $t$  的直线方程, 以其左边之值对  $t$  作图应为直线, 斜率即为  $k_{\text{obs}}$ 。本工作分别改变  $\text{Mn(II)}$ 、 $\text{Hg(II)}$  及  $\text{H}^+$  离子浓度, 测得各反应体系的吸光度-时间曲线, 根据式(3)用一元线性回归求得相应的  $k_{\text{obs}}$  值, 其直线的相关系数均大于  $0.99$ , 证明所研究的反应确实为一级反应。在不同条件下测得的  $k_{\text{obs}}$  值分别与  $\text{Mn(II)}$  浓度、 $\text{Hg(II)}$  浓度及溶液  $\text{pH}$  值的关系如下。

(1)  $k_{\text{obs}}$  与  $\text{Hg(II)}$  浓度的关系 固定  $\text{Mn(II)}$  浓

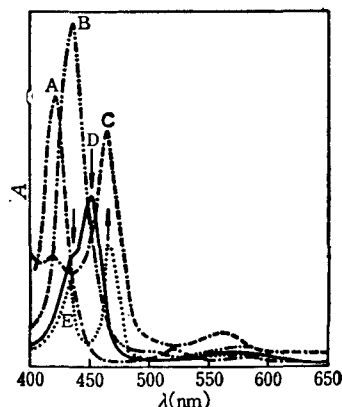


图 1  $\text{H}_2\text{P}$  及其同  $\text{Hg(II)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  离子反应的吸收光谱

A—自由卟啉 ( $1 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 以下浓度单位同此); B—自由卟啉 ( $1 \times 10^{-5}$ ) +  $\text{Hg(NO}_3)_2$  ( $1 \times 10^{-3}$ ),  $60^\circ\text{C}$ ,  $24\text{ h}$ ; C—自由卟啉 ( $1 \times 10^{-5}$ ) +  $\text{Mn(NO}_3)_2$  ( $1 \times 10^{-3}$ ), 室温,  $30\text{ 天}$ ; D—自由卟啉 ( $1 \times 10^{-5}$ ) +  $\text{Hg(NO}_3)_2$  ( $1 \times 10^{-4}$ ), 室温, 刚混合; E—自由卟啉 ( $1 \times 10^{-5}$ ) +  $\text{Hg(NO}_3)_2$  ( $1 \times 10^{-4}$ ) +  $\text{Mn(NO}_3)_2$  ( $1 \times 10^{-3}$ ), 室温。

度和溶液 pH 值, 表观一级生成速率常数在  $[\text{Hg}^{2+}] \ll [\text{H}_2\text{P}]$  的浓度范围内, 随  $\text{Hg}(\text{II})$  浓度的增大而成直线关系(图 2)。由图 2 可得到:

$$k_{\text{obs}} = A'[\text{Hg}^{2+}] \quad (4)$$

式中,  $A'$  是  $[\text{Mn}^{2+}]$  及 pH 的函数:

$$A' = f([\text{Mn}^{2+}], [\text{H}^+])$$

(2)  $A'$  与  $[\text{Mn}^{2+}]$  浓度的关系 在固定  $[\text{Hg}^{2+}]$  及 pH 之下, 以  $1/A'$  对  $[\text{Mn}^{2+}]^{-1}$  作图得到图 3(其中  $A' = k_{\text{obs}}[\text{Hg}^{2+}]^{-1}$ ), 求得  $A'$  与  $[\text{Mn}^{2+}]$  的关系为:

$$A'^{-1} = a[\text{Mn}^{2+}]^{-1} + k \quad (5)$$

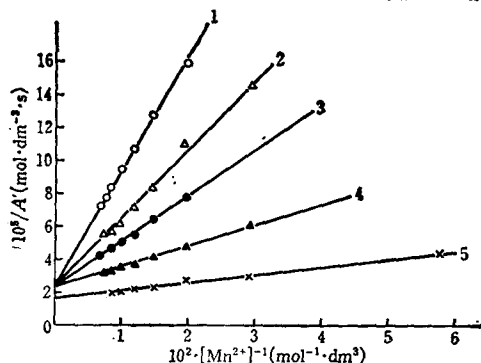


图 3 在不同 pH 值下,  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{P}$  反应的  $A'^{-1}$  对  $[\text{Mn}^{2+}]^{-1}$  关系

$[\text{H}_2\text{P}] \approx 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $[\text{Hg}^{2+}] = 1.246 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
pH: 1—7.58, 2—7.77, 3—7.89, 4—8.15, 5—8.24

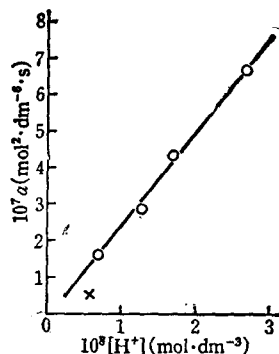


图 4 图 3 中的斜率  $a$  对  $[\text{H}^+]$  的关系

由图 3 可见, 斜率  $a$  与 pH 值有关, 截距  $k$  与 pH 值近乎无关(仅 pH=8.24 时有较大的偏差)。用一元线性回归求得各直线的相关系数均在 0.99 以上。变换式(5)得到:

$$A' = [\text{Mn}^{2+}] / (a + k[\text{Mn}^{2+}]) \quad (6)$$

(3)  $a$  与 pH 值的关系 用图 3 中的斜率  $a$  对  $[\text{H}^+]$  作图, 得到图 4 的直线, 其直线方程为:

$$a = k_0[\text{H}^+] \quad (7)$$

结合式(4)、(6)和(7), 得到:

$$k_{\text{obs}} = [\text{Mn}^{2+}][\text{Hg}^{2+}] / (k_0[\text{H}^+] + k[\text{Mn}^{2+}]) \quad (8)$$

经拟合得到  $k_0 = 26.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}$ ,  $k$  取 pH 7.58—8.15 的平均值为  $2.59 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}$ 。将式(8)代入式(1), 得到实验动力学方程:

$$d[\text{Mn}(\text{II})\text{P}]/dt = [\text{卟啉}][\text{Mn}^{2+}][\text{Hg}^{2+}] / (k_0[\text{H}^+] + k[\text{Mn}^{2+}]) \quad (1a)$$

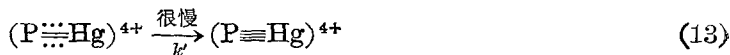
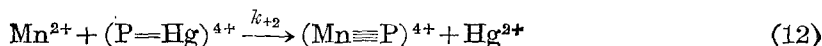
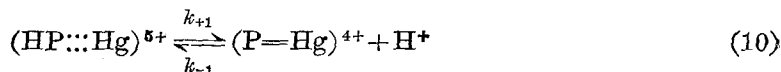
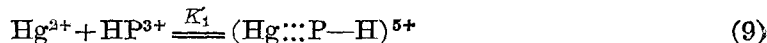
## 讨 论

根据 Edwards-Greene-Ross<sup>[7]</sup> 定则, 可以从表观速率常数表达式(8)得到以下信息:

- (1) 速率决定步骤之前有一个以上的动态平衡过程和中间体。
- (2)  $\text{Hg}^{2+}$  参与了反应, 很可能是中间体的组成部份, 它在速率决定步骤之前解离下来。
- (3)  $\text{Hg}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$  和  $\text{H}^+$  在反应中的计量系数均为 1。
- (4) 从反应体系的光谱变化可知,  $\text{Hg}(\text{II})$  能与卟啉生成一种稳定配合物及两种活性中间

体. 稳定的配合物为  $\lambda_{\max}=429\text{ nm}$  (图 1 的 B、E 谱线) 的  $\text{Hg(II)}\equiv\text{P}$ , 它对  $\text{Mn(II)}$  嵌入卟啉环无催化活性, 且在所选择的实验条件下, 所生成的  $\text{Hg(II)}\equiv\text{P}$  可以忽略不计. 而关于活性中间体则提出如下假设, 即中间体 I 为  $\text{Hg}\equiv\text{P}$  (D 谱线,  $\lambda_{\max}=429\text{ nm}$ ), 中间体 II 为  $\text{Hg}=\text{P}$  (D 谱线,  $\lambda_{\max}=446\text{ nm}$ ), 并推测  $\text{Hg}\equiv\text{P}$  同  $\text{Hg}=\text{P}$  之间存在快速平衡状态.

综上所述, 并注意到 pH 为 8 左右溶液中卟啉主要是以  $\text{HP}^{3+}$  形式存在<sup>[5]</sup>, 因而提出如下反应机理:



上述各步中, 式(12)是整个反应的速率决定步骤, 故有:

$$d[\text{Mn(II)P}]/dt = k_{+2}[\text{Mn}^{2+}][(\text{Hg}=\text{P})^{4+}] \quad (14)$$

用 Bodenstein<sup>[8]</sup> 稳态近似法处理, 有:

$$\begin{aligned} d[(\text{Hg}\equiv\text{P})^{4+}]/dt &= k_{+1}[(\text{HP}\equiv\text{Hg})^{5+}] - k'[(\text{P}\equiv\text{Hg})^{4+}] \\ &\quad - k_{-1}[(\text{P}\equiv\text{Hg})^{4+}][\text{H}^+] - k_{+2}[\text{Mn}^{2+}][(\text{P}=\text{Hg})^{4+}] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

因为

$$[(\text{P}\equiv\text{Hg})^{4+}] = [(\text{P}=\text{Hg})^{4+}]/K_2 \quad (16)$$

又因  $k'$  很小, 该项可以忽略不计, 所以由式(15)、(16)得到:

$$[(\text{P}=\text{Hg})^{4+}] = k_{+1}[(\text{HP}\equiv\text{Hg})^{5+}] / (k_{-1}K_2^{-1}[\text{H}^+] + k_{+2}[\text{Mn}^{2+}]) \quad (17)$$

又

$$[(\text{HP}\equiv\text{Hg})^{5+}] = K_1[\text{Hg}^{2+}][\text{HP}^{3+}] \quad (18)$$

结合式(14)、(17)和(18)得到:

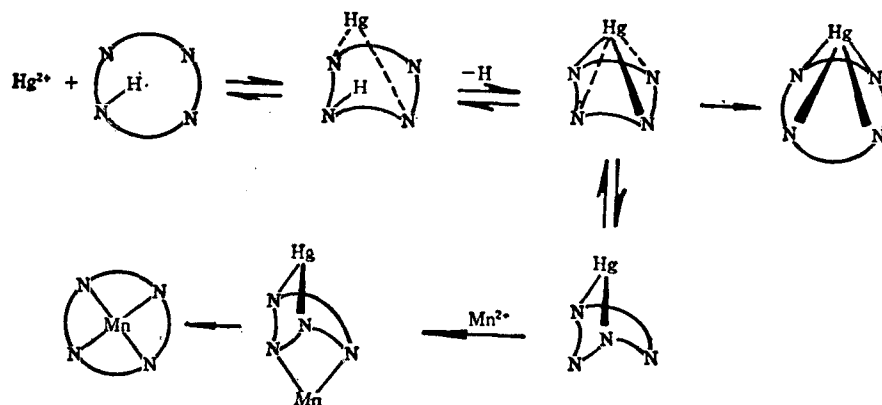
$$\begin{aligned} d[\text{Mn(II)P}]/dt &= [\text{Mn}^{2+}][\text{Hg}^{2+}][\text{HP}^{3+}] / \\ &\quad (k_{-1}(K_1K_2k_{+1}k_{+2})^{-1}[\text{H}^+] + (K_1k_{+1})^{-1}[\text{Mn}^{2+}]) \end{aligned} \quad (19)$$

式(19)同式(1a)在形式上一致, 证明所提出的机理是合理的. 对比式(1a)和式(19), 求得:

$$K_1k_{+1} = 3.86 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{-1}/K_2k_{+2} = 1.01 \times 10^6$$

在上述机理中指定  $(\text{P}=\text{Hg})^{4+}$  为反应的活性中间体, 是因为在  $(\text{P}=\text{Hg})^{4+}$  中, 汞(II)离子与卟啉环上的两个氮原子键合, 使得卟啉环变形, 于是环上另外两个氮原子更加暴露于平面之外, 使得  $\text{Mn}^{2+}$  更易从反面进攻卟啉环. 若形成  $\text{Hg}\equiv\text{P}$  配合物, 由于卟啉环上的四个氮原子上的孤对电子都已配位, 大大降低了卟啉环上的电子云密度, 不利于  $\text{Mn(II)}$  的亲电进攻; 另外, 四配位的  $\text{Hg}\equiv\text{P}$  较两配位的  $\text{Hg}=\text{P}$  变形小, 空间结构也不利于  $\text{Mn(II)}$  的进攻. 根据以上分析, 提出  $\text{Hg(II)}$  催化  $\text{Mn(II)}$  嵌入卟啉的反应模式如下:



这一结论与 Tabata<sup>[9]</sup> 在研究 Cd(II) 催化下 Mn(II) 嵌入 H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> 的反应动力学中提出的反应中间体为四配键的 Cd≡P “坐式”配合物是不同的。我们的实验证实，无论是阴离子催化<sup>[10]</sup>，还是阳离子催化金属离子嵌入卟啉的反应，卟啉环的变形皆为起决定作用的因素。

## 参 考 文 献

- [1] Fleischer, E. B.; Wang, J. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 3498.
- [2] Baker, H.; Hambright, P.; Wagner, L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 5942.
- [3] Baum, S. J.; Plane, R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 910.
- [4] Hambright P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, *32*, 2449.
- [5] 潘志权, 任建国, 秦子斌, 无机化学, **1989**, *5* (4), 88.
- [6] 金家骏, “液相化学反应动力学原理”, 上海科学技术出版社, **1984**, 第 6 页.
- [7] Edwards, J. O.; Greene, E. F., *J. Chem. Education*, **1968**, *45*, 331.
- [8] Bodenstein, M., *Z. Phys. Chem.*, **1913**, *85*, 329.
- [9] Tabata, M.; Tanaka, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1955.
- [10] 李飞跃, 任建国, 秦子斌, 无机化学, **1986**, *2* (4), 42.

## Studies on Kinetics of Incorporation of Metal Ion into Porphyrin

II. Reaction of Mn(II) with Tetrakis (*N*-carbomethoxymethyl-3-pyridyl) porphyrin

Qin, Zi-Bin\* Pan, Zhi-Quan Cheng, Hai-Bin Ren, Jian-Guo

(Department of Chemistry of Wuhan University, Wuhan)

## Abstract

The reaction of Mn(II) with tetrakis (*N*-carbomethoxymethyl-3-pyridyl) porphyrin bromide catalyzed by Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, were studied in borax buffer. The results showed that reaction of the incorporation of Mn(II) into the porphyrin is carried out by means of sitting atop intermediate compound (Hg-SAP). The effect of concentration of catalyst and metal ion, pH of solution were discussed. The observed rate constant of the reaction were obtained  $k_{obs} = [\text{Hg}^{2+}] [\text{Mn}^{2+}] / (k_0[\text{H}^+] + k[\text{Mn}^{2+}])$ , where  $k_0 = 26.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}$ ,  $k = 2.59 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}$ . The mechanism of the reaction were proposed. The deformation of the ring of porphyrins is the general condition in the reaction of metal incorporation into porphyrin.