

## 氧化和加氧酶的化学模拟

### I. MPc、MTPP/DMF (M = Fe、Co、Cu、Pc和TPP 分别为酞菁和四苯基卟啉环; DMF为N-N' 二甲基甲酰胺)体系的电子光谱和吸氧动力学

赵德超 叶兴凯 吴越\*

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130622)

通过电子光谱法测定 MPc 的  $Q_{0-0}$  带和 MTPP 的 Soret 带吸光度随时间的变化, 研究了 MP 在 DMF 介质中的吸氧动力学, 按竞争串行反应机理的处理, 表明 MP 的催化活性有如下关系:

$$\text{MPc} > \text{MTPP}, \text{Fe} > \text{Co} > \text{Cu}$$

MTPP 在空气中的吸氧速率小于在纯氧中的, 其比值约相当于空气中的氧分压; 研究了含硫配体巯基乙醇和含氧配体抗坏血酸对上述体系的影响, 前者使 MP 谱带发生较大的变化, 吸氧速率常数普遍增大, 后者的影响较小。

**关键词:** MP (M = Fe, Co, Cu, P = Pc, TPP) 大环配合物 电子光谱化学模拟

血红素是多种氧化和加氧酶的活性部位, 它的功能受轴向 (第五配位) 配位原子的影响很大。如, 血红蛋白和单加氧酶 P450 之所以功能不同, 就在于与卟啉环呈轴向配位的原子分别为 N 和 S<sup>[1]</sup>。血红素的作用机理一直是化学模拟的主要对象<sup>[2]</sup>, 对模拟体系中第五配体的作用已有广泛研究<sup>[3]</sup>。我们在 FePc 模拟体系中曾获得过一些信息<sup>[4,5]</sup>。本文用电子光谱法, 根据 MPc 的  $Q_{0-0}$  带和 MTPP 的 Soret 带吸光度的变化, 研究了 MP/DMF 体系的吸氧动力学, 测定了反应速率常数, 提出了可能的机理和动力学方程; 探讨了第五配体巯基乙醇、抗坏血酸对上述体系电子光谱和吸氧动力学的影响。

## 实验部分

1. 样品 MTPP 用乙酸法合成, MPc 用邻二氟基苯法合成<sup>[6]</sup>, 巯基乙醇和抗坏血酸为

1990年4月18日收到初稿, 10月31日收到修改稿, 国家自然科学基金资助项目

分析纯试剂。

2. 吸氧动力学测定 (见文献[4])

3. 电子光谱测定 (见文献[4])

## 结果与讨论

1. MP/DMF体系的吸氧动力学 所有 MP/DMF 体系的实验数据及按文献[4]处理的结果列于表 1 至表 3 中, 图 1、图 2 给出其  $\ln D_2 \sim t$ 、 $\ln D'_1 \sim t$  的关系。

表1 MPc/DMF与空气氧反应的动力学参数

Table 1 Kinetic Parameters of reaction between MPc/DMF and oxygen in air

Sample	Concentration $\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$D'_2$	$D'_1$	$k_I$	$ r_1 ^{*1}$	$\bar{k}_I$	$k_{II}^{*2}$	$ r_2 $	$\bar{k}_{II}$
FePc	1.26	0.811	0.180	0.126	0.999		1.92	0.999	
	1.30	0.645	0.335	0.113	0.999		2.23	0.997	
	0.86	0.592	0.255	0.148	0.999	1.36	1.90	0.999	1.95
	0.73	0.573	0.131	0.169	0.997		1.80	0.999	
	0.68	0.564	0.089	0.122	0.993		1.88	0.993	
CoPc	0.259	0.996	0.047	0.110	0.995		1.93	0.999	
	0.153	0.544	0.685	0.125	0.996	0.110	1.99	0.994	1.93
	0.093	0.306	0.059	0.095	0.954		1.88	0.998	
CuPc	0.90	0.287	0.305	0.0034	0.985		1.15	0.987	
	0.83	0.269	0.015	0.0063	0.970		0.90	0.996	
	0.48	0.151	0.014	0.0040	0.900	0.0051	0.65	0.997	0.85
	0.53	0.168	0.017	0.0069	0.995		0.70	0.979	

\* 1.  $r_1$  and  $r_2$  are linear relative parameters.

\* 2. All  $k_{II}$  values need timed by  $10^{-2}$ , the following same, all  $k_I$  and  $k_{II}$  from Table 1 to 3 are described by  $\text{min}^{-1}$ .

表2 MTPP/DMF与空气氧反应的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of reaction between MTPP/DMF and oxygen in air

Sample	Concentration $\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$D'_2$	$D'_1$	$k_I$	$ r_1 $	$\bar{k}_I$	$k_{II}$	$ r_2 $	$\bar{k}_{II}$
FeTPP	0.200	0.813	0.077	0.024	0.999		1.18	0.995	
	0.162	0.680	0.029	0.016	0.961		1.03	0.997	
						0.023			1.09
	0.136	0.596	0.057	0.036	0.995		1.12	0.989	
	0.133	0.554	0.019	0.016	0.960		1.02	0.991	
CoTPP	0.270	1.089	0.013	0.012	0.965		0.24	0.991	
	0.196	0.768	0.010	0.016	0.950	0.012	0.42	0.997	0.36
	0.166	0.729	0.022	0.008	0.988		0.41	0.984	

表3 MTPP/PMF与纯氧反应的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of reaction between MTPP/DMF and pure oxygen

Sample	Concentration $\times 10^4 \text{ mol. L}^{-1}$	$D_2'$	$D_1'$	$k_I$	$ r_1 $	$\bar{k}_I$	$k_{II}$	$ r_2 $	$\bar{k}_{II}$
FeTPP	0.170	0.623	0.108	0.032	0.989		1.49	0.997	
	0.153	0.607	0.128	0.034	0.986		1.49	0.996	
						0.034			1.47
	0.140	0.521	0.151	0.044	0.996		1.41	0.999	
	0.080	0.348	0.015	0.036	0.921		1.47	0.997	
CoTPP	0.272	1.070	0.008	0.021	0.926		0.47	0.998	
						0.023			0.54
	0.182	0.724	0.005	0.024	0.965		0.61	0.995	

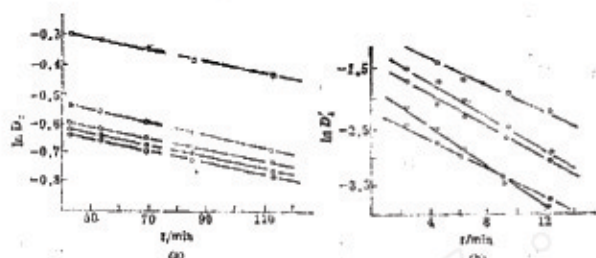


图1 FePc/DMF-空气氧体系的  $\ln D_2 \sim t$ (a)、 $\ln D_1' \sim t$ (b) 关系  
Fig. 1  $\ln D_2 \sim t$ (a) and  $\ln D_1' \sim t$ (b) for FePc/DMF-air system

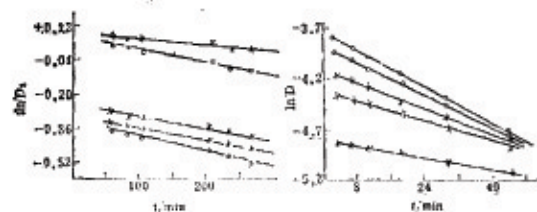


图2 CoTPP/DMF-纯氧体系(●)和空气氧(x)体系的  $\ln D_2 \sim t$ (a)、 $\ln D_1' \sim t$  关系

在空气氧情况下,  $k_I$ 和 $k_{II}$ 的平均值分别为:

- FePc,  $k_I = 0.136 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{II} = 1.95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .
- CoPc,  $k_I = 0.110 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{II} = 1.93 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .
- CuPc,  $k_I = 0.0051 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{II} = 0.85 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .
- FeTPP,  $k_I = 0.023 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{II} = 1.09 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .
- CoTPP,  $k_I = 0.012 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{II} = 0.36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .
- CuTPP,  $k_I, k_{II} \sim 0$ .

在纯氧情况下,

- FeTPP,  $k_I = 0.034 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{II} = 1.47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .
- CoTPP,  $k_I = 0.023 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{II} = 0.54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

Fig. 2  $\ln D_2 \sim t$ (A) and  $\ln D_1' \sim t$ (B) for CoTPP/DMF-Pure oxygen (●) and air(x) systems

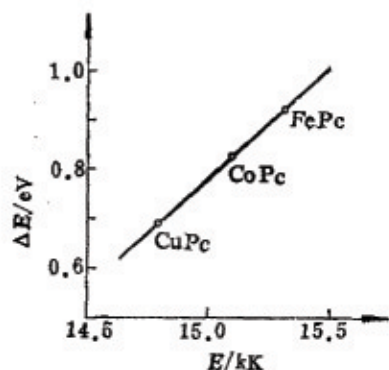


图3 MPC 电子光谱  $Q_{0-0}$  带与能级差关系  
Fig. 3 Relationship between electronic band  $Q_{0-0}$  and difference in energy level for MPC

## 2. 第五配体对电子光谱的影响

MPc的 $Q_{0-0}$ 带和MTPP的Soret带均可指认为填充轨道 $a_{1u}(\pi)$ 至反键轨道 $e_g(\pi)$ 的跃迁<sup>[6]</sup>, FePc、CoPc和CuPc在该跃迁的能级差分别为0.898、0.811和0.690eV,以该值对 $Q_{0-0}$ 带的位置作图如图3,得良好的线性关系,处理后得:

$$\Delta E = 0.435P - 5.75eV \quad (1)$$

此经验公式具有根据电子光谱数据识别分子构型及成键状态的作用。

在反应体系中加入浓度为MP的百分之一的第五配体巯基乙醇和抗坏血酸,其电子光谱除CuP外都发生了变化,CuP因趋于形成稳定的四配位配合物而基本不受第五配体的影响。电子光谱如图4至图5所示。

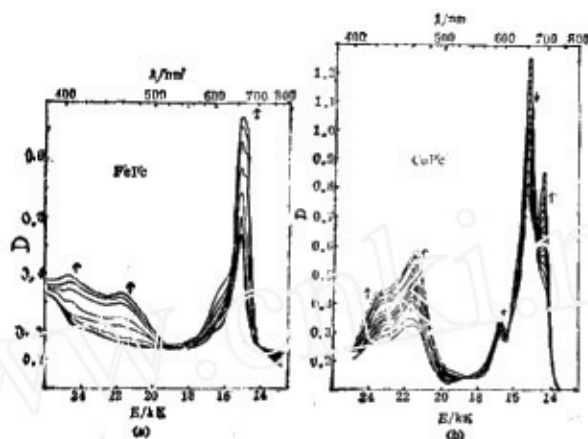


图4 巯基乙醇对MPc电子光谱 $Q_{0-0}$ 带的影响  
Fig. 4 Influence of ethanethiol on electronic band  $Q_{0-0}$  for MPc

### 2.1 巯基乙醇

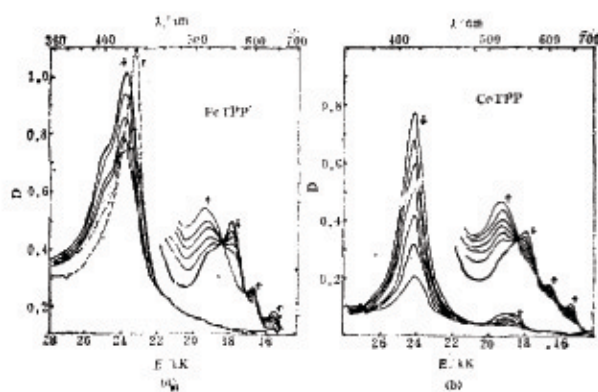


图5 巯基乙醇对MTPP电子光谱Soret带的影响  
Fig. 5 Influence of ethanethiol on electronic Soret band of MTPP

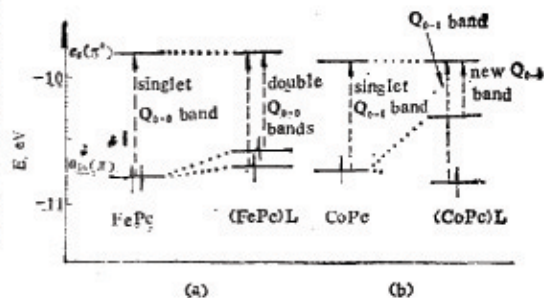


图6 在巯基乙醇影响下的FePc(a)和CoPc(b)分子轨道(L = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH)  
Fig. 6 Molecular orbital of FePc and CoPc under the influence of ethanethiol (L = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH)

2.1.1. MPc(图4): 加入巯基乙醇, FePc和CoPc的 $Q_{0-0}$ 带的低频侧有新带,可能与发生MPc(DMF) $\rightarrow$ MPc( $C_2H_5SH$ )的配体交换反应有关,这时, $a_{1u}(\pi)$ 劈裂,FePc的 $Q_{0-0}$ 带(15.3)变为15.15和14.83两个带;CoPc的 $Q_{0-0}$ 带(15.1)变为15.11和14.13两个带,劈裂值可由公式(1)求出;FePc(0.898)变为0.883和0.694eV,CoPc(0.811)变为0.815和0.389eV,FePc能级劈裂较小,不足以抵消电子成对能, $a_{1u}(\pi)$ 的两个电子自旋平行地填入两个新轨道,向 $e_g(\pi)$ 的跃迁是吸光度皆增大的 $Q_{0-0}$ 对带;CoPc能级劈裂较大,且 $a_{1u}(\pi)$ 仅有一个电子,填入低能级,光谱是单一吸收带,再次跃迁时在低频侧产生新带(如图6)。

2.1.2. MTPP(图5): 加入巯基乙醇后,FeTPP的电子光谱Soret带吸光度渐渐减小,其低频侧产生一新带;CoTPP则有红移,巯基乙醇会使FeTPP的 $a_{1u}(\pi)$ 能级发生劈裂而有新带产生,CoTPP则是 $a_{1u}(\pi)$ 能级升高,单个电子向 $e_g$ 轨道跃迁产生红移(图7)。

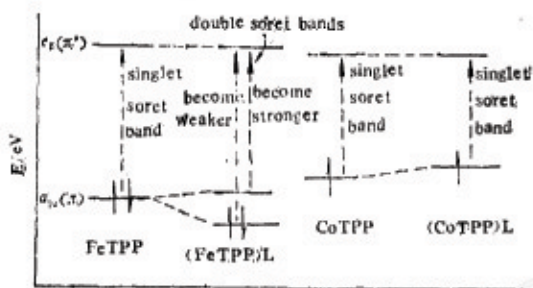


图7 在巯基乙醇影响下的FeTPP(a)和CoTPP(b)分子轨道(L =  $C_2H_5SH$ )

Fig.7 Molecular orbital of FeTPP and CoTPP under the influence of ethanethiol(L =  $C_2H_5SH$ )

时间 $t$ 作图,可得到相应的吸氧动力学曲线。由所得结果可见,第五配体对MP体系吸氧动力学的影响是多种多样的,将其大致归纳为三种:

3.1、双曲线型: 如以巯基乙醇为第五配体的FePc、CoPc、FeTPP/DMF体系,和以抗坏血酸为第五配体的FePc、FeTPP、CoTPP/DMF体系。这类体系保持无第五配体时的动力学行为,即按竞争串行反应机理进行。按文献<sup>[4]</sup>方法处理,所得反应速率常数列于表4中。

3.2、直线型: 我们发现,在以抗坏血酸为第五配体、纯氧为氧化剂的CoPc和CoTPP体系中,吸光度随时间几乎呈直线变化,表明反应可能一步就完成,容易求得速率常数分别为 $5.91 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 和 $2.13 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 。

3.3. "S"型: 如以巯基乙醇为第五配体的CoTPP/DMF体系

和以抗坏血酸为第五配体的CoPc/DMF体系,应属于自催化反应<sup>[4]</sup>,即反应中先生成可具催化作用的物种,后者再催化加速反应。按文献<sup>[4]</sup>,催化剂初始浓度 $[MP]_0$ 与初始反应速率 $V_0$ 、进行到一半时的反应速率 $V_{0.5}$ 有如下关系:

2.2. 抗坏血酸 加入抗坏血酸对MPc、MTPP电子光谱影响较小,只是使 $Q_{0-0}$ 带和Soret带产生红移,移动后的频率为: 15.12(FePc)、15.04(CoPc)、23.78(FeTPP)和23.68kK(CoTPP),分别红移了150、60、40和20nm.这是由于抗坏血酸使MP的 $a_{1u}(\pi)$ 能级升高,导致了 $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 间能级差的减小。

### 3. 第五配体对吸氧动力学的影响

按文献[4]的方法,分别由MPc的 $Q_{0-0}$ 带及MTPP的Soret带的吸光度 $D$ 对

表4 按竞争串行反应求得的动力学参数值

Table 4 Kinetic parameters of oxygen-uptake calculated from the equation base on the competitive consecutive reaction mechanism

MP	$C_2H_5SH$		$V_c$	
	$k_I$	$k_{II} \times 10^3$	$k_I$	$k_{II} \times 10^3$
FePc	0.185	2.35	0.30	4.65
CoPc	0.300	7.30	—	—
FeTPP	0.021	7.83	0.136*	1.08*
CoTPP	—	—	0.219*	1.81*

\* 在纯氧中

表5 CoTPP/DMF/巯基乙醇体系的 $[MP]_0$ 、 $V_0$ 和 $V_{0.5}$ 值  
Table 5  $[MP]_0$ ,  $V_0$  and  $V_{0.5}$ -Values of CoTPP/DMF/ $C_2H_5SH$  system

$C_2 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$D_0$	$-(dD/dt)_0 \times 10^3$	$-(dc/dt)_0 \times 10^3$	$-(dD/dt)_{0.5} \times 10^2$	$-(dC/dt)_{0.5} \times 10^7$
0.330	1.285	2.50	6.30	1.12	2.80
0.280	1.113	2.20	5.50	1.00	2.50
0.190	0.772	1.60	4.40	0.35	0.88
0.160	0.662	1.56	3.90	0.27	0.68
0.140	0.579	1.28	3.20	0.10	0.25
0.095	0.384	1.00	2.50	0.01	0.03

$$V_0 \propto k_I [MP]_0^m \quad (2)$$

$$V_{0.5} \propto k_I [MP]_0^m / 2^m + k_{II} [MP]_0^{n+p} / 2^{n+2p} \quad (3)$$

以 $V_0$ 和 $V_{0.5}$ 分别对 $[MP]_0$ 作图得直线(图8),说明 $V_0$ 、 $V_{0.5}$ 随 $[MP]_0$ 是线性变化,即 $m=1$ , $n+p=1$ 。

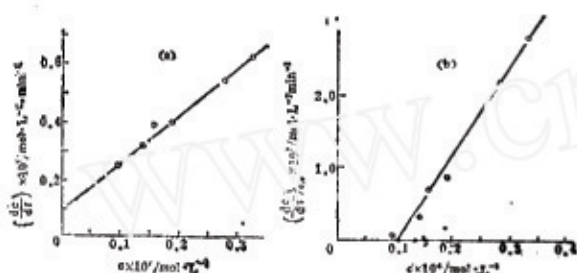


图8 巯基乙醇存在时CoTPP的 $V_0 \sim [MP]_0$  (a)和 $V_{0.5} \sim [MP]_0$  (b)关系图  
Fig. 8  $V_0 \sim [MP]_0$  (a) and  $V_{0.5} \sim [MP]_0$  (b) for CoTPP in the presence of  $C_2H_5SH$

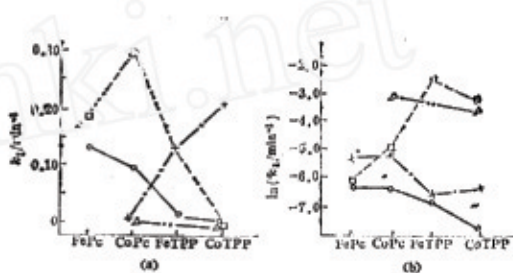


图9 不同配体对吸氧速率常数 $k_I$  (a),  $k_{II}$  (b)的影响  
—○—○—无第五配体; —□—□—巯基乙醇; —△—△—抗坏血酸; —\*—\*—纯氧, 抗坏血酸  
Fig. 9 Influence of different ligands on the rate of oxygen-uptake

由此求得

$$k_I = 1.57 \times 10^{-3}, \quad k_I / 2^m + k_{II} / 2^{n+2p} = 1.310 \times 10^{-2}$$

或  $k_{II} / 2^p = 2.47 \times 10^{-2}$ 。

根据自催化反应的特性,在 $[MP]$ 为 $[MP]_0/2$ 即 $p=1$ 时反应速率有极大值,求得 $k_{II}$ 为 $4.94 \times 10^{-2}$ 。实验数据列于表5中。

对CoPc/DMF/抗坏血酸体系,用同样方法求得 $k_I = 7.92 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{II} = 4.92 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。

将第五配体对吸氧动力学参数 $k_I$ 、 $k_{II}$ 的影响绘成图9,可见,含硫配体巯基乙醇对所有配体都有增大反应速率的效果。而含氧配体一般不利于 $k_I$ 、利于 $k_{II}$ ;对某些体系,特别是在纯氧的情况下,甚至可使两步反应变为一步完成。

### 参 考 文 献

- [1] Spiro, T.G(Ed), "Metal Ion Activation of Dioxygen", John Wiley and Sons, N.Y., 1980
- [2] Ochiai, E-I, "Bioinorganic Chemistry, An Introduction", Chap.6,7,10, Allyn and Bacon, Inc, Boston, 1977
- [3] ЕНиколопям, Н.С., Аскарлов, К.А., Усп. Хим., 1983, 52, 14
- [4] 张长安, 赵德超, 吴越, 分子催化, 1987, 4(4), 201
- [5] 张岱山, 吴越, 催化学报, 1983, 4(2), 83
- [6] Berezin, B.D., "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanine", John Wiley and Sons, N.Y., 1981

## BIOMIMITICS OF OXIDASE AND OXYGENASE

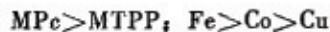
THE ELECTRONIC SPECTRA AND THE OXYGEN UPTAKE KINETICS FOR MPc AND MTPP (M=Fe, Co, Cu; Pc AND TPP - ARE DIANIONS OF PHTHALOCYANIN AND TETRAPHENYL-PORPHYRINE, RESPECTIVELY)

Zhao Dechao Ye Xingkai Wu Yue\*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

### ABSTRACT

The kinetics of oxygen-uptake in DMF medium for MPc and MTPP catalytic systems has been investigated by means of measuring the absorbance variation vs time. According to a consecutive reactive mechanism, the activities of MP catalytic systems are in the order;



The reaction rates of MTPP with oxygen in air are less than that with pure oxygen, the ratio is roughly the same as to the partial pressure of oxygen in air. The influences of S-ligand ethanethiol and O-ligand Vc on the above systems have also been investigated, the former makes the MP bands having more changes and the reaction rate constants becoming greater, the latter has less influence.

**Keywords:** MP (M=Fe, Co, Cu, P=Pc, TPP), Macro-cyclic Complexes, Electronic Spectra, Biomimetics