

水溶性金属卟啉催化过氧化氢氧化对苯二酚的动力学研究

卢燕^{1,2}, 谢斌^{1,2*}, 黄春³, 何锡阳², 邹立科^{1,2}, 林肖³, 王艳美³

(1. 四川理工学院 功能材料研究所 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000;

2. 四川理工学院 化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000;

3. 四川理工学院 材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 我们利用紫外-可见分光光度法研究了 25 °C 时金属卟啉 Fe(TPPS)Cl 和 Co(TPPS) 催化过氧化氢氧化对苯二酚(HQ)的动力学(其中, TPPS 为四(p-磺酸钠苯基)卟啉), 探讨了体系酸度、过氧化氢/催化剂摩尔比、中心金属离子对催化反应的影响, 提出了金属卟啉催化氧化对苯二酚的反应历程, 建立了反应的动力学模型. 研究结果表明: Fe(TPPS)Cl 和 Co(TPPS) 表现出过氧化物酶的催化氧化特性. 因此, 所用金属卟啉作为模拟过氧化物酶催化氧化 HQ 是一种有效的催化剂.

关键词: 四(p-磺酸钠苯基)卟啉; 水溶性金属卟啉; H₂O₂; HQ 氧化; 动力学

中图分类号: TG174.42; O643.32 **文献标识码:** A

苯酚及其衍生物被广泛用于炼油、高分子材料、农药、医药行业的生产中, 与之相关的工业废水中常常含有酚类有害物质^[1-2], 因此含酚废水的处理是一类重要的环保课题. 酶作为生物催化剂, 能够有效的催化氧化酚类化合物, 其催化反应具有高效、专一和反应条件温和等特点^[3]. Ktibanov 等首先提出用天然过氧化物酶——辣根过氧化物酶脱除废水中的苯酚^[4-5], 但由于天然过氧化物酶存在储备、获取等诸多限制因素, 使得人们开始转向模拟过氧化物酶的研究. 在经过 30 多年的研究后, 模拟过氧化物酶催化氧化酚类化合物已取得了一系列成效^[6-10].

细胞色素 P-450 是一种单加氧酶, 它可以将分子氧中的一个氧原子加入到不同的底物中, 在温和条件下实现对氧分子的活化, 其催化活性中心是金属卟啉, 因此金属卟啉被广泛用于模拟生物酶催化氧化研究^[8, 11-16]. 生命现象绝大多数是在水环境中完成的, 而大多数金属卟啉在水中的溶解性极差, 极大地限制了金属卟啉催化剂的应用范围. 若在卟啉的外环苯环上引入磺酸基、氨基、吡啶基、羧基等亲水性基团, 则可极大地改善金属卟啉在水中的溶解性, 使得它们能够更好地模拟生物酶的催化行

为^[17-18]. 已有的研究表明: 水溶性铁卟啉催化氧化体系 Fe(TPPS)Cl/H₂O₂ 对 2, 4, 6-三氯苯酚具有良好的催化氧化脱氯效果^[19], Co(TPPS)/Na₂S₂O₈/H₂O₂ 可催化氧化降解农药敌敌畏^[20], Mn(TPP-PyMe)/H₂O₂ 可催化氧化 N, N-二乙基苯胺, 通过加入 4-氨基安替比林(AAP)证实 N, N-二乙基苯胺被氧化为了相应的醌式结构的中间体^[21], 同样水溶性金属卟啉修饰的阴离子交换树脂 M(TPPSr) (M = Fe、Mn、Co) 也可催化 AAP/苯酚/H₂O₂ 体系^[22]. 因此水溶性金属卟啉是一种优良的过氧化物酶, 对于酚类化合物具有良好的氧化降解作用.

目前模拟酶催化 H₂O₂ 氧化酚类化合物的动力学研究主要集中在利用 Schiff 碱配合物或简单配体的双核金属配合物催化 H₂O₂ 氧化苯酚的研究, 但对于催化 H₂O₂ 氧化对苯二酚(HQ)的动力学研究相对较少^[23-24]. 由于模拟酶催化氧化过程中的反应机理比较复杂, 很多反应路线难以确定^[25-26], 因此本文合成了水溶性金属卟啉 Fe(TPPS)Cl 和 Co(TPPS), 研究了它们催化 H₂O₂ 氧化 HQ 的反应, 提出了动力学模型, 为深入探讨水溶性金属卟啉模拟过氧化物酶催化 H₂O₂ 氧化酚类化合物的反应提

收稿日期: 2011-11-18; 修回日期: 2011-12-19.

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室重点项目 (No. LZJ1103)、四川理工学院科研基金项目

(No. 2010XJKYL021) 和四川理工学院研究生创新基金项目 (No. y2010019) 资助.

作者简介: 卢燕, 女, 生于 1965 年, 学士, 副教授.

* 通讯联系人, Tel: 0813-5505969, E-mail: xiebinqh@sina.com.cn.

供了理论依据。

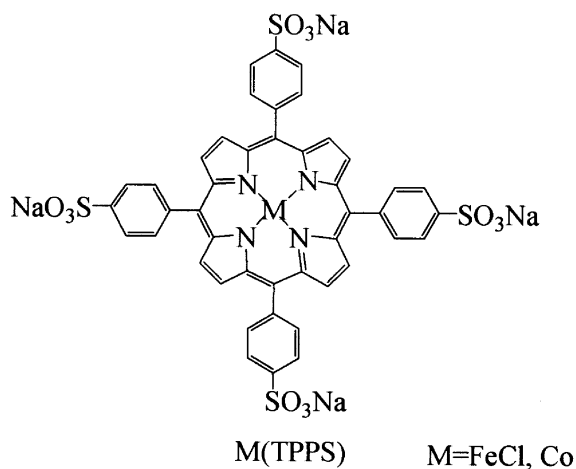
1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计,德国 Elementar 公司 Vario EL III 元素分析仪,美国 Thermo Nicolet 公司 Nicolet 6700 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片),PHS-3C 精密酸度计。

所用试剂均为分析纯,所用水为高纯去离子水。缓冲溶液为醋酸-醋酸钠(0.1 mol/L, pH 5~6)和磷酸氢二钠(0.1 mol/L, pH 6~8.2),溶液离子强度用 KNO_3 调节为 0.1。 H_2O_2 的浓度用 KMnO_4 溶液标定,每个结果均为 3 次实验的平均值,其相对标准差均小于 2%。

1.2 卟啉及金属卟啉的合成



图式 1 Fe(TPPS)Cl、Co(TPPS)的结构

Scheme 1 Structure of Fe(TPPS)Cl and Co(TPPS)

1.2.1 H_2TPP 的合成 参考文献[27]方法合成 H_2TPP . 收率: 15.1%. Anal. calcd for $[\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4]$: C 85.94, H 4.95, N 9.10; found C 85.75, H 5.01, N 8.89.

1.2.2 H_2TPPS 的合成 参考文献[19, 28]改进合成 H_2TPPS . 在三口烧瓶中加入 4.0 g H_2TPP (6.51 mmol)和 60 mL 氯仿,加热至 60 $^{\circ}\text{C}$,缓慢滴加 6.8 mL 氯磺酸(103.2 mmol),保温 2 h 后冷至室温。缓慢加入 300 mL 去离子水,过滤。滤饼用少量去离子水和丙酮洗涤,然后用氯仿充分洗涤,以硅胶 G 柱层析,洗脱液为氯仿/甲醇(体积比 2: 5),收集第二条色带,去溶剂,固体用 100 mL 去离子水溶解,用饱和碳酸氢钠中和至溶液呈紫红色,过滤,调整滤液 pH 至 6.0 后放入透析袋中透析,直

至透出液中检测不到 SO_4^{2-} 和 Cl^- 为止。溶液浓缩得固体,干燥后得蓝紫色晶体 H_2TPPS 2.3 g,产率为 7.4%。IR (KBr): 3 409, 1 627, 1 180, 1 124, 1 006, 998, 872, 740 cm^{-1} . Anal. calcd for $[\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Na}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: C 49.86, H 2.83, N 5.29, S 12.08; found C 49.98, H 2.87, N 5.31, S 12.14.

1.2.3 Fe(TPPS)Cl 的合成 Fe(TPPS)Cl 参考文献[17]方法合成。Fe(TPPS)Cl 为紫色晶体,产率 61%。IR (KBr): 1 629, 1 324, 1 179, 1 125, 1 037, 856, 742 cm^{-1} . Anal. calcd for $[\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Na}_4\text{FeCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: C 45.99, H 2.44, N 4.88, S 11.15; found C 45.93, H 2.36, N 4.86, S 11.19.

1.2.4 Co(TPPS)的合成 Co(TPPS)参考文献[17, 18]方法合成。Co(TPPS)为蓝紫色晶体,产率 53%。IR (KBr): 1 628, 1 464, 1 181, 1 035, 855, 735 cm^{-1} . Anal. calcd for $[\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Na}_4\text{Co}]$: C 48.93, H 2.24, N 5.18, S 11.88; found C 48.37, H 2.18, N 5.08, S 12.19.

1.3 动力学测定

25 mL 容量瓶中依次加入一定量的催化剂、定浓度的 H_2O_2 溶液,并用一定 pH 的缓冲溶液定容至刻度,放置于恒温槽中恒温至 25 $^{\circ}\text{C}$;分别吸取 3 mL 于紫外-可见分光光度计中的反应池和参比池,用注射器吸取一定量的 HQ 溶液混匀后,在恒温条件下,于 288 nm 处跟踪反应过程中 HQ 的吸光度变化。控制温度在 25 ± 0.2 $^{\circ}\text{C}$, M(TPPS)和 H_2O_2 浓度分别为 $4 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-4}$ mol/L 和 1.6×10^{-3} mol/L, HQ 的浓度为 1.3×10^{-4} mol/L。反应按准一级处理,表观速率常数 k_{ob} 的测定方法为:测定 H_2O_2 氧化 HQ 的吸光度随时间的变化,通过 $A = \varepsilon c$ 得到 HQ 浓度随时间的变化,依据公式 $-\ln(c/[c]) = kt - \ln(c_0/[c])$ 作图,由图中直线的斜率得 k_{ob} ,式中 A 为 HQ 的吸光度, t 为时间, c 为反应物 HQ 的浓度, c_0 是反应物 HQ 的初始浓度。

2 结果与讨论

2.1 反应过程的光谱分析

为了分析金属卟啉催化 H_2O_2 氧化 HQ 的产物及其降解率,检测了金属卟啉催化反应过程的光谱曲线,结果如图 1 所示。由图 1 可知:随反应时间增加, HQ 在 288 nm 处的特征峰的吸光度逐渐降低直至消失;而在 $\lambda_{\text{max}} = 246$ nm 处产生了一个新的吸收峰,并且其吸光度随时间增加而增大,这表明

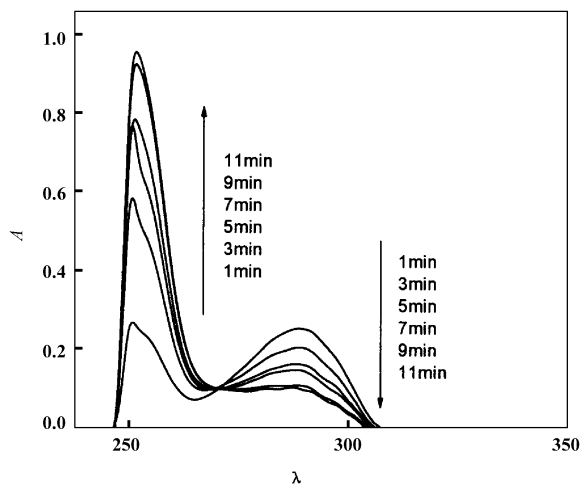


图 1 Fe(TPPS)Cl 催化氧化 HQ 反应的光谱曲线
随时间的变化图

Fig. 1 Time-varying spectroscopy curve of the HQ oxidation
catalyzed by the Fe(TPPS)Cl
[HQ] = 1.3×10^{-4} mol/L, [Fe(TPPS)Cl] = 4×10^{-5} mol/L,
[H₂O₂] = 1.6×10^{-3} mol/L, T = 25 °C, pH = 6.8
HQ 发生了氧化降解反应并产生了新的物质. 为了

证明该反应的产物,我们在相同的方法条件下用对苯二醌标样代替 HQ 作了光谱扫描,结果表明对苯二醌的特征吸收峰在 246 nm 处,说明 HQ 的主要氧化产物是对苯二醌. 因此,可利用 288 nm 的吸光度变化来研究金属卟啉催化 H₂O₂ 氧化 HQ 的动力学.

根据郎伯-比尔定律,通过比较不同时间 HQ 在 288 nm 处的吸光度,可用如下公式计算不同时刻催化 H₂O₂ 氧化 HQ 的降解率:

$$\eta_t = (A_0 - A_t) / A_0$$

式中, A₀ 为反应体系在催化降解前 288 nm 处的吸光度值; A_t 为反应体系在 t (min) 时刻的 288 nm 处的吸光度值. 通过公式可计算出,在 t = 11 min 时, Fe(TPPS)Cl、CoTPPS 催化 H₂O₂ 氧化 HQ 的降解率分别为 68% 和 100%.

2.2 HQ 催化氧化机理

在设定的实验条件下,测得的 HQ 催化氧化 HQ 反应的表现一级速率常数见表 1.

表 1 M(TPPS) 催化氧化 HQ 的表现速率常数 k_{ob} (s⁻¹)

Table 1 Apparent rate constant k_{ob} (s⁻¹) of the HQ oxidation catalyzed by the M(TPPS)

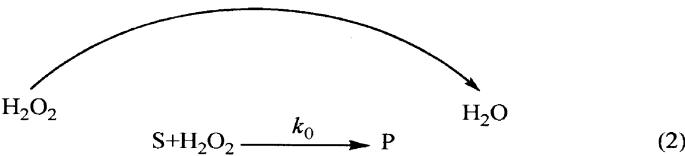
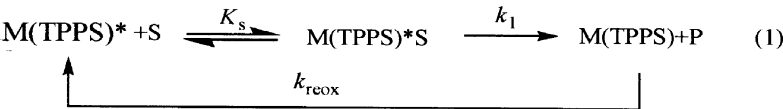
HQ (10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹)	Fe(TPPS)Cl	Co(TPPS)
0.25	0.0249	0.0021
0.3	0.028	0.0029
0.38	0.0363	0.0038
0.5	0.0401	0.0047
0.76	0.0548	0.0061

[M(TPPS)] = 4×10^{-5} mol/L, [H₂O₂] = 1.6×10^{-3} mol/L, T = 25 °C, pH = 6.8

在无催化剂存在时,且与表 1 的测定条件相同时,测得水溶液中 H₂O₂ 氧化 HQ 的准一级表观速率常数为 $1.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. 由表 1 可知,在相同条件下,Fe(TPPS)Cl 催化 H₂O₂ 氧化 HQ 的反应速率是非催化氧化反应速率的 $2 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$ 倍,这表明 Fe(TPPS)Cl 具有较高的催化活性;而 Co(TPPS)催化氧化反应的速率是非催化氧化反应速率的 $1.4 \times$

$10^3 \sim 4.3 \times 10^3$ 倍,Co(TPPS)催化效率低于 Fe(TPPS)Cl.

由于细胞色素 P-450 是一类以铁卟啉为辅基的结合蛋白酶,Fe(TPPS)Cl 和 Co(TPPS)催化 H₂O₂ 氧化 HQ 反应体系可认为是一种类似酶催化反应体系,其催化氧化机理可用式(1)表示.



在式(1)中, S 为底物 HQ, P 为产物, M (TPPS) 为 Fe (TPPS) Cl 或 Co (TPPS), $M (TPPS)^*$ 为高氧化态的含氧金属卟啉活性中间体^[29]. 首先 M (TPPS) 在氧化剂 H_2O_2 作用下很快形成含氧金属卟啉活性中间体 $M (TPPS)^*$, 然后它与底物 S 可逆结合为中间复合物 $M (TPPS)^* S$ 并快速达到预平衡, K_s 为平衡常数; 然后中间复合物进一步生成产物 P, 同时 $M (TPPS)^*$ 被还原为初始态 M (TPPS), 这一步反应为决速步骤, 速率常数为 k_1 . 在此过程中, 由于中间体复合物 $M (TPPS)^* S$ 的形成, H_2O_2 氧化 HQ 的反应转化为分子内的电子转移反应, 从而降低了反应的活化能, 反应速率比非催化反应提高了大约 $1.4 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$ 倍.

2.3 HQ 催化反应动力学模型

式(1)所示的酶作用机理是否合理, 可以通过相应的动力学方法加以验证.

通过式(1)和式(2)可知产物的生成途径, 但式(1)的反应速率大于式(2), 因此可以忽略式(2)反应中底物 S 的消耗, 于是由式(1)可得:

$$r = k_{ob} [M (TPPS)^*]_t = k_1 [M (TPPS)^* S] \tag{3}$$

$$K_s = \frac{[M (TPPS)^* S]}{[M (TPPS)^*][S]} \tag{4}$$

而根据物料平衡可得:

$$[M (TPPS)^*] = [M (TPPS)^* S]_t - [M (TPPS)^* S] \tag{5}$$

结合等式(4)和(5)可得:

$$[M (TPPS)^* S] = \frac{[S][M (TPPS)^*]}{\frac{1}{K_s} + [S]} \tag{6}$$

式中 k_{ob} 是反应的表现一级速率常数, $[S]$ 、 $[M (TPPS)^*]$ 分别是底物 HQ、金属卟啉的浓度, $[M (TPPS)^*]_t$ 是活性中间体的总浓度. 结合式(3) ~

(6)可得:

$$r = \frac{k_1 [S][M (TPPS)^*]_t}{\frac{1}{K_s} + [S]} = k_{ob} [M (TPPS)^*]_t \tag{7}$$

重排等式(7)得:

$$\frac{1}{k_{ob}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_s k_1 [S]} \tag{8}$$

式(8)中 $[S]$ 可以用 HQ 的初始浓度 $[S]_t$ 表示, 由此 $1/k_{ob}$ 对 $1/[S]_t$ 作图应为线性关系, 从直线的斜率和截距可计算出 k_1 值和 K_s 值(表2). 从图2可以看出, 图中直线的线性关系良好, 其相关系数 R 分别为 0.97 (Fe (TPPS) Cl) 和 0.99 (Co (TPPS)), 这表明所提出的机理以及在此基础上建立的动力学模型是合理的.

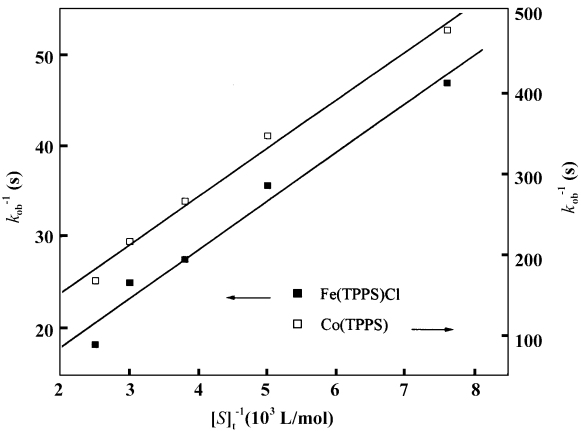


图2 M (TPPS)催化氧化 HQ 反应的 $1/k_{ob}$ 与 $[S]_t^{-1}$ 的关系图

Fig. 2 The plots of $1/k_{ob}$ vs $[S]_t^{-1}$ for the HQ oxidation catalyzed by the M (TPPS)

$[HQ] = 1.3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2] = 1.6 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 6.8$

表2 M (TPPS)催化氧化 HQ 的 k_1 和 K_s 值
Table 2 k_1 and K_s of the HQ oxidation catalyzed by M (TPPS)

Catalyst	k_1 (s ⁻¹)	$10^{-2}K_s$ (mol/L)
Fe (TPPS) Cl	0.14	18
Co (TPPS)	0.04	1.7

2.4 pH 对反应速率的影响

图3表示出了 pH 值对两种金属卟啉催化活性的影响. 可以看出, pH 值对不同金属卟啉催化反应的初始速率的影响不同. 对同一金属卟啉, pH 值

对其催化活性的影响也十分明显. 在 $pH = 5.6 \sim 8.2$ 范围内, $k_{ob} \sim pH$ 为“钟形”曲线, 而 pH 对天然过氧化物酶催化反应的影响也具有相类似的结果. 因此, Fe (TPPS) Cl 和 Co (TPPS) 模拟酶催化反应体

系的最适宜酸度大约在 6.8 左右.

在反应机理式(1)中, $M(TPPS)^*S \rightarrow M(TPPS) + P$ 这一步可能包含了 2 个中间反应: $M(TPPS)^*S \rightarrow M(TPPS)^* + H^+$ (中间体复合物 $M(TPPS)^*S$ 的酸式电离) 和 $M(TPPS)^*S + OH^- \rightarrow M(TPPS)^* + OH^- + S$ (中间体复合物 $M(TPPS)^*S$ 中的 HQ

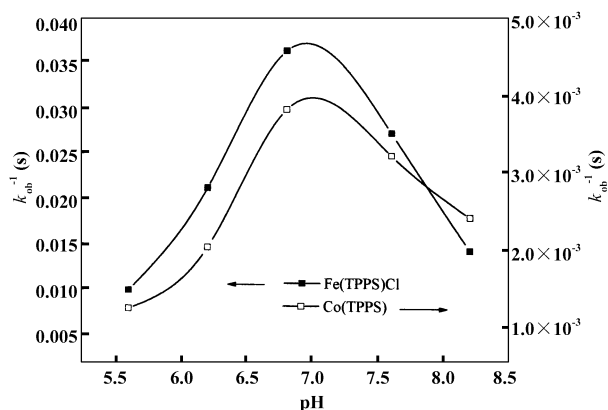


图 3 k_{ob} 与 pH 关系图

Fig. 3 Plots of k_{ob} vs pH

$[HQ] = 1.3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[Fe(TPPS)Cl] = 4 \times 10^{-5}$ mol/L,
 $[Co(TPPS)] = 4 \times 10^{-5}$ mol/L,
 $[H_2O_2] = 1.6 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C

被 OH^- 取代). $M(TPPS)^* +$ 进一步反应形成产物 P. 因此, 溶液 H^+ 浓度或者 OH^- 浓度过大时都不利于 $M(TPPS)^* +$ 的形成, 反应产物也自然难于形成.

2.5 摩尔比对 HQ 的影响

在催化氧化 HQ 的反应中, $[H_2O_2]/[M(TPPS)]$ 摩尔比在一定的比值范围内变化对催化氧化 HQ 的影响明显. Maloney 等^[30] 在研究辣根过氧

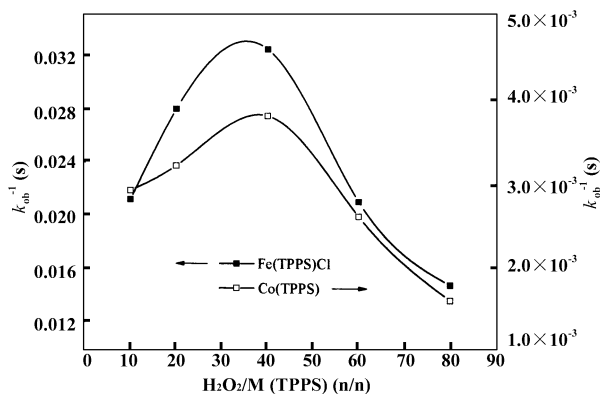


图 4 $[H_2O_2]/[M(TPPS)]$ 与 k_{ob} 的关系

Fig. 4 Plots of $[H_2O_2]/[M(TPPS)]$ vs k_{ob}

$[Fe(TPPS)Cl] = 4 \times 10^{-5}$ mol/L,
 $[Co(TPPS)] = 4 \times 10^{-5}$ mol/L,
 $T = 25$ °C, $pH = 6.8$

化物酶的催化作用时就证实了这一现象的存在. 图

4 反映了催化反应的表现一级速率常数 k_{ob} 随 $[H_2O_2]/[M(TPPS)]$ 的摩尔比从 0 增加到 80 的变化情况. $[H_2O_2]/[M(TPPS)]$ 摩尔比在大约 40 时 k_{ob} 达到最大. 由式(1)可知, 增加 H_2O_2 浓度可提高反应体系中活性配合物 $M^*(TPPS)$ 的浓度. 但当 $[H_2O_2]/[M(TPPS)]$ 摩尔比达到 40 左右时, 增加 H_2O_2 的浓度使表现一级速率常数 k_{ob} 降低, 在此过程中, 过氧化氢可能起了禁阻剂的作用^[31].

2.6 中心金属离子的种类对催化剂的影响

由实验可以证实, 水溶性金属卟啉的中心金属离子对 HQ 催化氧化活性影响比较大, 说明不同过渡金属离子在活化分子氧的能力上有所不同. $Fe(TPPS)Cl$ 催化 HQ 的氧化反应过程中, 卟啉大环的 Fe^{3+} 有空的 d 轨道, H_2O_2 分子进攻后, Fe^{3+} 的一个 d 电子反馈给氧原子, 使 O-O 键断裂, 形成单氧的高氧化态活性中间体, 该中间体是活泼的给氧体^[19]. 而 $Co(TPPS)$ 同样具有此反应过程, 因此具有催化氧化活性. 当利用 $Cu(TPPS)$ 做催化剂时, 其表现速率常数几乎与无催化剂时相同. 这可能是由于铁、钴具有可变的氧化态, 在催化氧化过程中, 可通过金属离子氧化态变化来直接传递电子, 而铜的氧化态不易发生变化, 影响了其催化循环及催化活性, 而 H_2TPPS 做催化剂时与 $Cu(TPPS)$ 具有相同的结果.

3 结 论

我们合成了两种水溶性金属卟啉 $Fe(TPPS)Cl$ 和 $Co(TPPS)$, 并将其作为模拟过氧化物酶用于催化 H_2O_2 氧化对苯二酚反应, 显示出了良好的催化活性, 其催化氧化对苯二酚反应均遵循酶催化的动力学规律. 反应体系的酸度、 $[H_2O_2]/[M(TPPS)]$ 摩尔比以及中心金属离子对催化反应速率有较大影响.

参考文献:

- [1] González-Muñoz M J, Luque S, Álvarez J R, et al. *J. Membrane. Sci.* [J], 2003, **213**(1-2): 181-193
- [2] Wang Hong-juan (王红娟), Xi Hong-xia (奚红霞), Xia Qi-bin (夏启斌), et al. *Indus. Water Treat. (China)* (工业水处理) [J], 2002, **22**(6): 6-9
- [3] Cheng S Q, Yu X Q, Zeng X Q, et al. *J. Dispersion Sci. Tech.* [J], 1999, **20**: 1 821-1 930
- [4] Klibanov A M, Aliberti B N, Morris E D. *J. Appl. Bio-*

- chem.* [J], 1980, **2**: 414–421
- [5] Kobayashi S, Higashimurab H. *Prog. Polym. Sci.* [J], 2003, **28**(6): 1 015–1 048
- [6] Nishino H, Satoh H, Yamashita M, *et al.* *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* [J], 1999, **2**(9): 1 919–1 924
- [7] Jiang F, Jiang B, Yu X, Zeng X. *Langmuir.* [J], 2002, **18**(18): 6 769–6 774
- [8] Luo Yong-jun (罗勇军), Luo Guang-fu (罗光富), Huang Ying-pin (黄应平), *et al.* *J. Instru. Analy. (China)* (分析测试学报) [J], 2004, **23**(5): 136–142
- [9] Marta F, Gilda H L. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2000, **122**(1): 18–25
- [10] Ren X, Liu J, Luo G. *Bioconjugate. Chem.* [J], 2000, **11**(5): 682–687
- [11] Ji Hong-bin (纪红兵), Yu Yuan-bin (余远斌). *Green Oxidation and Redaction (绿色氧化与还原)* [M], Beijing: China Petrochemical Press (中国石油出版社), 2005
- [12] Wilson A J, Grovers K, Jain R K, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**(15): 4 420–4 421
- [13] Meunier B, de Visser S P, Shaik S. *Chem. Rev.* [J], 2004, **104**: 3 947–3 980
- [14] Zhou Xian-tai (周贤太), Ji Hong-bin (纪红兵), Pei Li-xia (裴丽霞), *et al.* *Chinese J. Org. Chem. (China)* (有机化学) [J], 2007, **27**(9): 1 039–1 614
- [15] Li Zhen (李 臻), Jing Zhen-qiang (景震强), Xia Chun-gu (夏春谷). *Chinese J. Org. Chem. (China)* (有机化学) [J], 2007, **27**(1): 34–44
- [16] Simões M M Q, Neves M G P M S, Cavaleiro J A S. *Jordan. J. Chem.* [J], 2006, **1**(1): 1–12
- [17] Ren Qing-gang (任清刚), Zhou Xian-tai (周贤太), Ji Hong-bin (纪红兵). *Chinese J. Org. Chem. (China)* (有机化学) [J], 2010, **30**(11): 1 605–1 614
- [18] Bandgar B P, Gujarthi P B. *J. Chem. Sci.* [J], 2008, **120**(2): 259–266
- [19] Liu Shuang-yan (刘双艳), Ren Qi-zhi (任奇志), Ding Xiao-jian (丁晓健), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities (China)* (高等学校化学学报) [J], 2009, **30**(7): 1 272–1 278
- [20] Li Ji-bin (李继斌), Zhao zheng-ya (赵正亚), Li Nai-du (李乃蠹). *Chinese. J. Appl. Chem. (应用化学)* [J], 2011, **28**(9): 1 035–1 040
- [21] Sun Shu-sheng (孙淑声), Wang Chun-mei (王春梅). *Chem. J. Chinese Universities (China)* (高等学校化学学报) [J], 1991, **12**(2): 281–283
- [22] Liang Xin-yi (梁新义), Bian Bao-lin (边宝林), Bai Zheng-chen (白正辰), *et al.* *Ion Exchange Adsorp. (China)* (离子交换与吸附) [J], 1996, **12**(5): 447–451
- [23] Wei Yi-liang (韦一良), Zhou Han-fen (周汉芬), Tan Zhi-zhong (覃治中), *et al.* *J. Sichuan Univ., Natural Sci. Edi. (China)* (四川大学学报, 自然科学版) [J], 2004, **41**(6): 1 241–1 245
- [24] Xie bin (谢 斌), Wang Yin (王 莹), Li Zhi-cheng (李志成), *et al.* *J. Sichuan Univ., Natural Sci. Edi. (China)* (四川大学学报, 自然科学版) [J], 2004, **41**(6): 1 241–1 245
- [25] Susanna L H, Rebelo M M Q, Simoes J A S. *J. Mol. Cat. A: Chem.* [J], 2003, **201**(1–2): 9–22
- [26] Baeshou P J, Driessen W J, Challa G. *J. Mol. Cat. A: Chem.* [J], 1998, **135**(3): 273–283
- [27] Shi Tong-shun (师同顺), Shun Hao-ran (孙浩然), Cao Xi-zhang (曹锡章). *Chem. J. Chinese Universities (China)* (高等学校化学学报) [J], 1994, **15**(7): 966–969
- [28] Wang Tao (王 涛), Han Shi-tian (韩士田). *J. Heibei Normal Univ. (China)* (河北师范大学学报) [J], 2007, **31**(4): 488–490
- [29] Liang Xin-yi (梁新义), Zhu Zhi-ang (朱志昂), Chen Rong-ti (陈荣悌). *Chem. Res. Appl. (China)* (化学研究与应用) [J], 1992, **4**(3): 88–92
- [30] Maloney S W, Manem J, Mallevialle J, *et al.* *Environ. Sci. Tech.* [J], 1986, **20**(1): 249–253
- [31] Zhang Y, Xie J Q, Li C, *et al.* *Prog. React. Kinet. Mech.* [J], 2008, **33**(3): 241–252

Kinetics Studies on Oxidation of Hydroquinone Catalyzed by Water-soluble Metalloporphyrin with Hydrogen Peroxide

LU Yan^{1,2}, XIE Bin^{1,2*}, HUANG Chun³, HE Xi-yang², ZOU Li-ke^{1,2}, LIN Xiao³, WANG Yan-mei³

(1. Institute of Functional Materials, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, 643000, China;

2. University Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Institutes of Higher Education, Zigong, 643000, China;

3. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The kinetics of oxidative reaction of hydroquinone (HQ) with hydrogen peroxide catalyzed by water-soluble metalloporphyrins, Fe(TPPS)Cl and Co(TPPS) where TPPS = tetra(p-sulfonate)porphyrin, were studied by means of UV-vis spectrophotometer at 25 °C. The acidity of the system, hydrogen peroxide / catalyst molar ratio and metal ions on the catalytic reaction were investigated. The oxidative mechanism of hydroquinone catalyzed by metalloporphyrin was proposed, and a kinetic model was established. The results show that Fe(TPPS)Cl and Co(TPPS) exhibit peroxidase-catalyzed oxidation characteristics. Therefore, the use of metalloporphyrin as peroxidase in the simulation process of hydroquinone oxidation is an effective catalyst.

Key words: tetra(p-sulfonate)porphyrin; water-soluble metalloporphyrin; hydrogen peroxide; hydroquinone oxidation; kinetics

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 20.00 元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org
通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.