

文章编号: 0465-7942(2006)03-0047-04

## 镍(Ⅱ)和铜(Ⅱ)配合物的氧化还原与 pH 值相关性的研究

许光军<sup>1</sup>, 冯莉<sup>1,2</sup>, 寇莹莹<sup>1</sup>, 顾文<sup>1</sup>, 阎世平<sup>1</sup>, 廖代正<sup>1</sup>, 程鹏<sup>1</sup>

(1. 南开大学 化学系, 天津 300071; 2. 天津中医学院, 天津 300193)

**摘要:** 用循环伏安法研究了两个新的三元配合物  $[\text{Ni}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (1) 和  $[\text{Cu}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (2) (phendio = 1,10-菲咯啉-5,6-二酮, TPA = 三(2-吡啶甲基)胺) 在 pH 2~9 的磷酸盐缓冲溶液中的电化学性质. 实验结果表明, 在  $-0.3 \sim 0.4 \text{ V (vs. SCE)}$  电位扫描范围内这两个配合物都表现出与 pH 值相关的氧化还原活性, pH < 4 时, 是  $2\text{e}^-/3\text{H}^+$  过程, pH > 4 时为  $2\text{e}^-/2\text{H}^+$  过程.

**关键词:** 1,10-菲咯啉-5,6-二酮; 三(2-吡啶甲基)胺; 镍(Ⅱ)配合物; 铜(Ⅱ)配合物; 循环伏安法

**中图分类号:** O614.81<sup>+</sup>3, O614.121

**文献标识码:** A

### 0 引言

与 pH 值相关的氧化还原反应在研究生物体系方面具有重要的作用, 因为已知的许多生物过程都包含着质子耦合的氧化还原反应<sup>[1~3]</sup>, 例如细胞色素 c 氧化酶, 接受来自细胞色素 c 的电子把  $\text{O}_2$  还原为水, 同时在线粒体膜内把  $\text{H}^+$  逆浓度梯度运输到膜外, 具有质子泵的功能, 但质子泵的作用机理还未搞清. 我们以 1,10-菲咯啉-5,6-二酮(phendio)和三(2-吡啶甲基)胺(TPA)作为配体, 合成了两个新的三元配合物  $[\text{Ni}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (1) 和  $[\text{Cu}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (2) 作为质子泵模型物(见图 1). 利用 1,10-菲咯啉-5,6-二酮结构中所含的邻苯二酮可以结合电子和质子依次被还原成半醌型和邻苯二酚型这一性质, 我们应用循环伏安法研究了在不同 pH 值的磷酸盐缓冲溶液中这两个化合物的电化学性质.

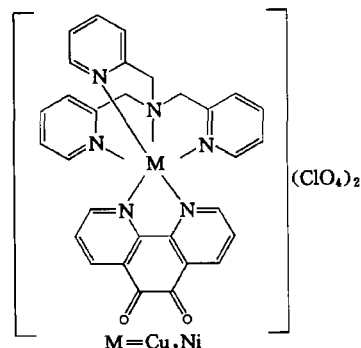


图 1  $[\text{Ni}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (1) 和  $[\text{Cu}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (2) 的结构式

Fig. 1 The molecular structures of  $[\text{Ni}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (1) and  $[\text{Cu}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (2)

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

Perkin-Elmer 元素分析仪, Bruker Vector 22 型傅立叶变化红外光谱仪 (KBr 压片), JASCO V-570 型紫外分光光度计. WTW pH315i 酸度计, 循环伏安法测定在 BAS Epsilon 电化学工作站进行, 如果没有特别说明, 实验前通氩气 10 min 除氧. 采用三电极体系 (工作电极为玻碳电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂丝电极), 扫描速度为  $100 \text{ mV/s}$ . 所用试剂均为分析纯. pH 2~4 的溶液由  $0.1 \text{ mol/L HClO}_4$  和  $0.1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4$  配制, pH 4~9 的溶液由  $0.1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{HPO}_4$  和  $0.1 \text{ mol/L Na}_3\text{PO}_4$  配制. 所配溶液均用三次蒸馏水.

收稿日期: 2006-02-20

基金项目: 国家自然科学基金 (20331020)

作者简介: 许光军 (1972—), 女, 湖南桃源人, 博士研究生.

## 1.2 配合物的合成

1,10-菲咯啉-5,6-二酮<sup>[4]</sup>和三(2-吡啶甲基)胺<sup>[5]</sup>的制备参照文献进行.

$[\text{Ni}(\text{phenidio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (1)的合成:在 10 mL 的水中加入 0.5 mmol TPA 的高氯酸盐,再加入含有等量三乙胺的甲醇溶液,搅拌 10 min,加入 0.5 mmol  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液加热回流 3 h,冷却,加入含有 0.5 mmol phenidio 的甲醇-水(1:1)溶液,搅拌 1 h. 过滤出深红色的沉淀,用甲醇和水洗涤,产率 71 %. 元素分析(%),计算值:C,47.53;H,3.19;N,11.09. 实测值:C,47.52;H,3.16;N,11.01.

$[\text{Cu}(\text{phenidio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (2)的合成与上法类似,用  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  代替  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,生成的淡绿色沉淀用甲醇和水洗涤,产率 80 %. 元素分析(%),计算值:C,47.22;H,3.17;N,11.01. 实测值:C,47.35;H,3.05;N,10.93.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱研究

以 KBr 压片,在  $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内测定了配合物(1)的红外光谱,特征吸收峰有: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (phenidio,  $1\,700\text{ cm}^{-1}$ , s),  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (TPA,  $1\,606\text{ cm}^{-1}$ , s),  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (phenidio,  $1\,577\text{ cm}^{-1}$ , s),  $\delta_{\text{C}=\text{O}}$ (phenidio,  $1\,301\text{ cm}^{-1}$ , m),  $\nu_{\text{ClO}_4^-}$  ( $1\,089\text{ cm}^{-1}$ , vs). 配合物(2)的特征吸收峰位置和强度与配合物(1)相近.

以二甲基亚砜为溶剂,在  $190 \sim 1\,300\text{ nm}$  测定了配合物(1)、(2)的紫外-可见吸收光谱,配合物(1)只产生一个强吸收峰( $\lambda_{\text{max}} = 307\text{ nm}$ ),是芳香环的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收峰,628 nm 处有一个 Ni 的  $d-d$  跃迁吸收峰. 配合物(2)除 350 nm 处的  $\pi-\pi^*$  吸收峰外,在 691 nm 处有一个 Cu 的  $d-d$  跃迁吸收峰.

### 2.2 电化学行为研究

在  $-0.3 \sim 0.4\text{ V}$  (vs. SCE) 电位扫描范围内,采用循环伏安法对配合物(1)、(2)在 pH 2~9 的磷酸盐缓冲溶液中的电化学性质进行了研究(见图 2). pH > 9 时,因为 1,10-菲咯啉-5,6-二酮转变为 4,5-二氮芴酮,氧化还原峰消失<sup>[6]</sup>. 配合物(1)在 pH=2.20 时,有一对峰形较宽的氧化还原峰,此时其  $E_a = 0.260\text{ V}$ ,  $E_c = 0.170\text{ V}$  (vs. SCE),  $\Delta E_p = 90\text{ mV}$ . 这是由  $[\text{Ni}(\text{phenidio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  中 phenidio 的电位相距较近的两个连续单电子氧化还原过程所引起的. 此电化学响应溶液的 pH 值很敏感,随着 pH 值的增加,峰电位负移.

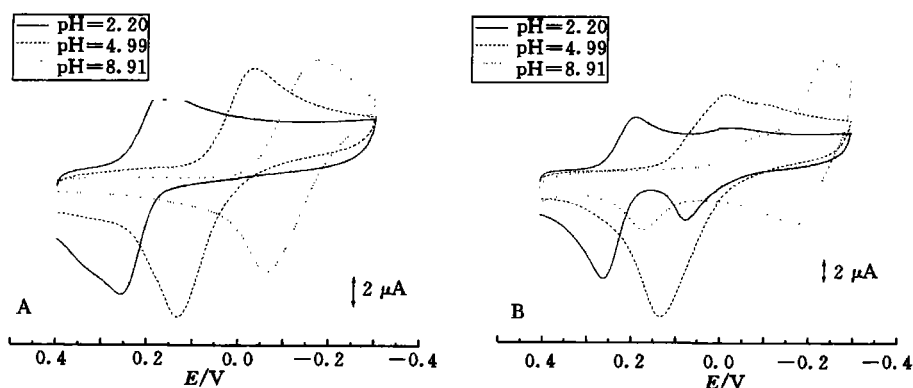


图 2  $[\text{Ni}(\text{phenidio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (A) 和  $[\text{Cu}(\text{phenidio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (B) 在不同 pH 值的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of  $[\text{Ni}(\text{phenidio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (A) and  $[\text{Cu}(\text{phenidio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (B) in 0.1 mol/L phosphate buffer solutions at different pH

在不同 pH 值的磷酸盐缓冲溶液中,配合物(2)显示了与配合物(1)类似的电化学性质,即以其配体 phenidio 为活性中心并与溶液 pH 值相关的氧化还原性质. 除此之外,还存在着  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$  的氧化还原过程. 当 pH < 5 时,主要存在着  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  过程,例如, pH=2.20 时,0.002 V 处有一还原峰,0.071

V 处有一氧化峰; pH=4.99 时, 配合物(2)的循环伏安图中虽然只有一对氧化还原峰, 但峰电流明显增大, 可解释为 phendio 和  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  的电位值相距较近, 两对峰重叠造成的。但当  $\text{pH}>5$  时, 主要存在着  $\text{Cu}^{\text{I}}$  的氧化过程, 生成的  $\text{Cu}^{\text{II}}$  不稳定, 所以只能观察到一个出现在 0.163 V 处与溶液 pH 值无关的氧化峰。

为了更好地说明配合物  $[\text{Ni}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  和  $[\text{Cu}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  与溶液 pH 值之间的相关性, 以 phendio 的  $E_c$  对缓冲溶液的 pH 值做图(见图 3)。在  $\text{pH}=4$  处存在一个拐点, 当  $\text{pH}<4$  时, 斜率分别是  $-84 \text{ mV/pH}$  和  $-85 \text{ mV/pH}$ ;  $\text{pH}>4$  时, 为  $-50 \text{ mV/pH}$  和  $-57 \text{ mV/pH}$ , 即配合物(1)、(2)中 phendio 的还原过程在  $\text{pH}<4$  时为  $2\text{e}^-/3\text{H}^+$ ,  $\text{pH}>4$  时为  $2\text{e}^-/2\text{H}^+$ 。说明在  $\text{pH}<4$  时, 除了经历史(1)、(2)所示的两个过程外, phendio 中的 N 原子还可以式(3)再结合一个质子<sup>[7]</sup>(见图 4)。

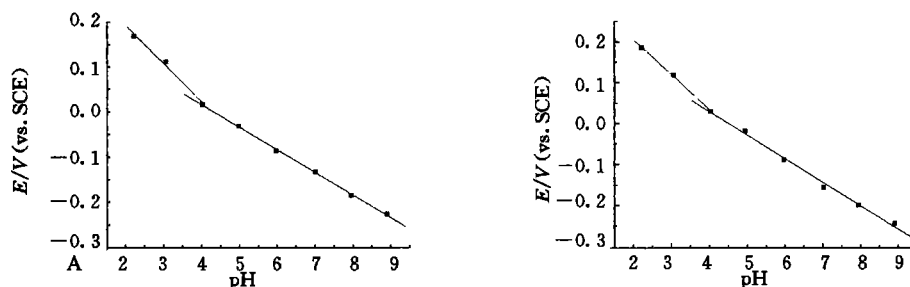


图 3  $[\text{Ni}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (A) 和  $[\text{Cu}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (B) 在不同 pH 值的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中的  $E_c$ -pH 图

Fig. 3 Plots of  $E_c$  (vs. SCE) and pH for  $[\text{Ni}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (A) and  $[\text{Cu}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (B) in 0.1 mol/L phosphate buffer solutions at different pH

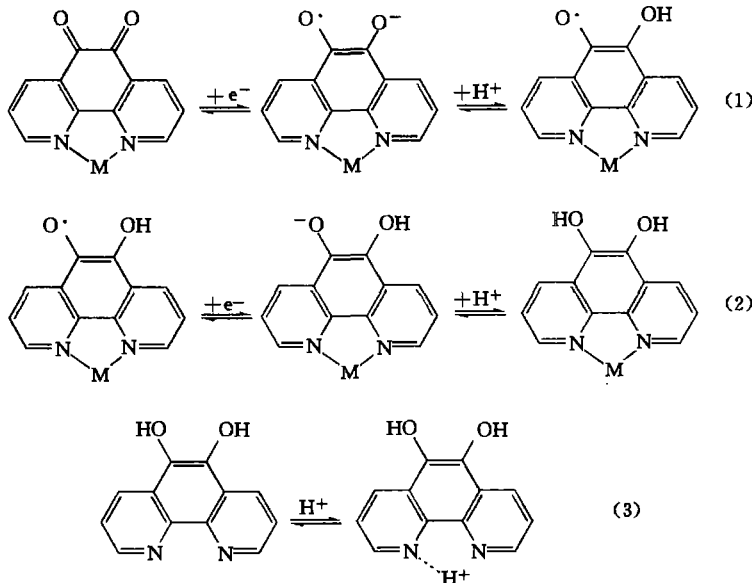


图 4 配合物(1)和(2)中 phendio 配体在不同 pH 值的 0.1mol/L 磷酸盐缓冲溶液中的还原

Fig. 4 The reduction of phendio ligand of complex (1) and (2) in 0.1 mol/L phosphate buffer solutions at different pH

### 3 结 论

应用循环伏安法测定了两个新的三元配合物  $[\text{Ni}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  和  $[\text{Cu}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  在 pH 2~9 磷酸盐缓冲溶液中的氧化还原性质, 结果表明这两个配合物都具有质子偶合电子转

移的特性,可以作为质子泵的模式物.并提出了其质子耦合电子转移的机理,当溶液的  $\text{pH} < 4$  时,是  $2\text{e}^-/3\text{H}^+$  过程, $\text{pH} > 4$  时为  $2\text{e}^-/2\text{H}^+$  过程.

### 参 考 文 献

- 1 Taylor J, Eliezer I, Sevilla M D. Proton-assisted electron transfer in irradiated DNA-acrylamide complexes: Modeled by theory [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 1 614—1 617.
- 2 Camba R, Jung Y S, Wang L M, et al. Mechanisms of redox-coupled proton transfer in proteins: Role of the proximal proline in reactions of the  $[\text{3Fe-4S}]$  cluster in *azotobacter vinelandii* ferredoxin I [J]. *Biochemistry*, 2003, 42: 10 589—10 599.
- 3 Finazzi G. Redox-coupled proton pumping activity in cytochrome b6f, as evidenced by the pH dependence of electron transfer in whole cells of *chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Biochemistry*, 2002, 41: 7 475—7 482.
- 4 Yamada M, Tanaka Y, Youshimoto Y. Synthesis and properties of diamino-substituted dipyrrodo  $[3,2\text{-a};2',3'\text{-c}]$  phenazine [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1992, 65: 1 006—1 011.
- 5 彭艺. 含双核铁活性中心非血红素蛋白的模拟[D]. 天津:南开大学化学学院, 2003.
- 6 Charles A G, Héctor D A. Spectral, electrochemical and electrocatalytic properties of 1,10-phenanthroline-5,6-dione complexes of transition metals [J]. *Inorg Chem*, 1985, 24: 4 263—4 261.
- 7 Lei Yabin, Anson F C. Hydration of the carbonyl groups in 1,10-phenanthroline-5,6-dione induced by binding protons or metal cations to the pyridine nitrogen sites [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 9 849—9 854.

## Ni(Ⅱ) and Cu(Ⅱ)-1,10-Phenanthroline-5,6-dione-tris(2-pyridylmethyl)amine Ternary Complex Exhibiting pH Sensitive Redox Properties

Xu Guangjun<sup>1</sup>, Feng Li<sup>1,2</sup>, Kou Yingying<sup>1</sup>, Gu Wen<sup>1</sup>, Yan Shiping<sup>1</sup>,  
Liao Daizheng<sup>1</sup>, Cheng Peng<sup>1</sup>

( 1. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;  
2. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China )

**Abstract:** The electrochemical properties of two novel complexes  $[\text{Ni}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (1) and  $[\text{Cu}(\text{phendio})(\text{TPA})](\text{ClO}_4)_2$  (2) (where phendio = 1,10-phenanthroline-5,6-dione, TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine) in phosphate buffer solutions in a pH range between 2 and 9 have been investigated, using cyclic voltammetry. The redox potential of these compounds is strongly dependent on the proton concentration in the range of  $-0.3 \sim 0.4$  V vs. SCE (saturated calomel reference electrode). At pH lower than 4 and higher than 4, the reduction of the phendio ligand proceeded via the  $2\text{e}^-/3\text{H}^+$  and  $2\text{e}^-/2\text{H}^+$  processes, respectively.

**Key words:** 1,10-phenanthroline-5,6-dione; tris(2-pyridylmethyl)amine; nickel(Ⅱ) complex; copper(Ⅱ) complex; cyclic voltammetry