

# Me[14]-N<sub>4</sub> 大环四烯镍(II)催化、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 氧化 丙酮酸的振荡化学反应研究

许志强 谢复新 杨光 倪诗圣

(安徽大学化学系, 合肥 230039)

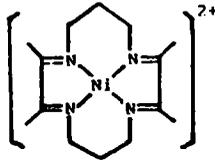
(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

本文报道了一种以 2, 3, 9, 10-四甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四-1, 3, 8, 10-四烯镍(II)配合物[Ni(TIM)]<sup>2+</sup>为催化剂、NaBrO<sub>3</sub>为氧化剂、丙酮酸为有机底物、稀硫酸为介质的振荡化学反应新体系。对该体系的振荡特性进行了描述。研究了 Ag<sup>+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、还原性物质、自由基抑制剂、四氯化碳以及温度对振荡的影响。

关键词: 四氮杂大环镍(II)配合物 振荡化学反应 丙酮酸

由于生命系统中存在生化振荡过程, 可以预料, 随着振荡化学反应的深入研究必将对生命的节律有进一步认识, 这对推动时间医药学的发展有重要的作用。四氮杂大环配合物是生物体内一些酶结构单元的模拟物, 研究其参与的振荡化学反应对此有一定意义。文献中报道的能参与振荡反应的四氮杂大环配合物为数不多, 本文研究了以 2, 3, 9, 10-四甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四-1, 3, 8, 10-四烯镍(II)配合物[Ni(TIM)]<sup>2+</sup>为催化剂、动植物代谢和光合过程的中间体丙酮酸(pyr)作底物, 在酸性溴乙酸盐介质中的化学振荡体系 NaBrO<sub>3</sub>-pyr-[Ni(TIM)]<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

structure of [Ni(TIM)]<sup>2+</sup>



## 实验部分

[Ni(TIM)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 按文献[1]合成。经元素分析、红外光谱证实与文献值一致。所用其他试剂均为分析纯。用两台 PXD-II 离子计分别测量反应体系中溴离子选择电极和铂丝电极的电势变化。将离子计的输出一接到一台 XWT-264 型 y-t 记录仪或 LZ3-204 型 x-y 记录仪上, 即可记录反应体系的浓度振荡波形。反应温度除特别指明外, 均为 20 ± 0.5℃, 催化剂的最后加入作为计时起点。

## 结果与讨论

### 一. 振荡现象

当 $[\text{NaBrO}_3]_0$  ( $[\ ]_0$  表示初始浓度)  $= 0.125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{pyr}]_0 = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Ni}(\text{TIM})]_0^{2+} = 2.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 温度恒定在  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$  时, 可得到该体系的典型振荡波形, 如图 1. 该体系的振荡反应有一段诱导期, 说明体系的溴代需要一定时间, 而与文献[2]报道的 $[\text{Ni}(\text{ATH})]^{2+}$ 催化的体系不同. 随着反应的进行, 振荡周期基本不变(或稍有改变), 但振幅逐渐减小, 整个波形呈阻尼振荡形式. 体系大约振荡 22 分钟后趋于平衡态.

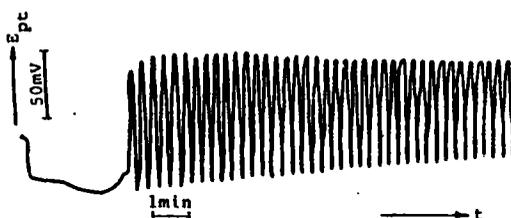


图 1 典型振荡曲线

Fig. 1 Oscillation curve initial concentration ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

$[\text{NaBrO}_3]_0 = 0.125$ ;  $[\text{pyr}]_0 = 0.25$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.00$ ;  $[\text{Ni}(\text{TIM})]_0^{2+} = 2.05 \times 10^{-4}$ ;  
reaction temperature  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ; reaction volume 40ml

$[\text{NaBrO}_3]_0$  或  $[\text{pyr}]_0$  改变较大时, 振荡波形亦有改变, 出现了两种有趣的波形如图 2 所示.

图 2 不同初始物种浓度时的振荡波形

Fig. 2 Oscillation curve of

different initial concentration

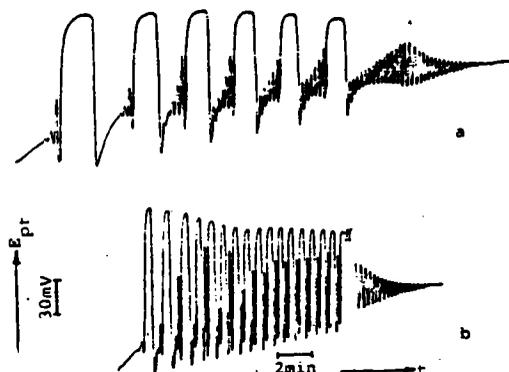
a.  $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;

$[\text{pyr}]_0 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

b.  $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;

$[\text{pyr}]_0 = 0.24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Other conditions are the same in Fig. 1.



以丙二酸、丙酮等作底物则不产生振荡. 以丙二酸和草酸作底物则产生振荡<sup>[3]</sup>. 以没食子酸或焦性没食子酸作底物则出现连续振荡<sup>[4]</sup>.

### 二. 振荡范围

固定  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和催化剂浓度, 改变丙酮酸和溴酸钠浓度, 重复实验即可得到一系列边界点浓度数据, 将这些数据描绘到  $[\text{NaBrO}_3]_0$ — $[\text{pyr}]_0$  坐标上即得到振荡范围(图 3). 该图表示: 其内部体系处于振荡反应态, 外部处于一般反应态. 当改变催化剂或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度时, 振荡范围亦有明显改变, 但仍相似. 改变温度时, 不仅振荡范围有改变而且其形状亦有变化.

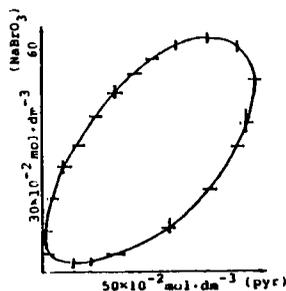


图 3 NaBrO<sub>3</sub>-pyr-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-[Ni(TIM)]<sup>2+</sup>体系的  
浓度振荡范围

Fig. 3 Domains of existence of oscillations

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{cat}]_0 = 2.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Other conditions are the same in Fig. 1.

### 三. 体系中物种浓度对振荡的影响

当[NaBrO<sub>3</sub>]<sub>0</sub>增大时(其他物种浓度固定),发现振荡寿命( $t_1$ )几乎呈线性缩短,而诱导期( $t_{in}$ )和振荡周期( $t_p$ )先下降,后上升。同样,固定其他物种浓度,当[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>增大时, $t_1$ 近似线性缩短, $t_p$ 和 $t_{in}$ 先下降,后上升。[pyr]<sub>0</sub>增大时, $t_1$ 近似线性上升,后下降; $t_{in}$ 和 $t_p$ 先下降,后上升。[cat]<sub>0</sub>增大时, $t_1$ 先上升,后下降; $t_p$ 线性上升, $t_{in}$ 先下降,后上升。

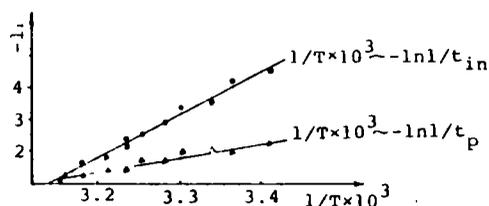
### 四. 温度的影响

固定体系物种浓度为[cat]<sub>0</sub>=2.05×10<sup>-4</sup>mol·dm<sup>-3</sup>; [pyr]<sub>0</sub>=0.25mol·dm<sup>-3</sup>; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>=1.00mol·dm<sup>-3</sup>; [NaBrO<sub>3</sub>]<sub>0</sub>=0.125mol·dm<sup>-3</sup>时,测定体系在20℃—45℃之间十个振荡曲线。发现升高温度,振荡寿命、周期、诱导期均减小。表明升高温度,反应速度增大(见图4)。当固定各反应物起始浓度,改变温度时,由阿累尼乌斯公式及 $\ln k = \ln \frac{1}{t_p} + A$ (A为常数),可得到振荡周期表观活化能为35.45kJ·mol<sup>-1</sup>,同样可得诱导期表观活能为108.41kJ·mol<sup>-1</sup>。

图 4 温度对振荡周期与诱导期的影响

Fig. 4 Influence of the temperature on the  
oscillating period and the inducing time

Other conditions are the same in Fig. 1.



### 五. 不同添加物对振荡的影响

#### 1. Ag<sup>+</sup>、Hg<sup>2+</sup>对振荡的影响

Noszticzins<sup>[5]</sup>曾报道当向 Belousov-Zhabotinski(B-Z)体系加入微量 AgNO<sub>3</sub> 会出现非 Br<sup>-</sup>驱动的振荡,即 Br<sup>-</sup>不振荡而氧化还原电势仍振荡的现象。而在 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>-pyr-[Ni(TIM)]<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 振荡体系中加入 9×10<sup>-5</sup>—5×10<sup>-4</sup>mol·dm<sup>-3</sup>的 AgNO<sub>3</sub> 时,可抑制 Br<sup>-</sup>电极和 Pt 电极的振荡电势。当 AgNO<sub>3</sub> 的浓度大于 5.0×10<sup>-4</sup>mol·dm<sup>-3</sup> 时,则禁阻振荡,并未出现 Noszticzins 报道的现象。Hg<sup>2+</sup>的影响有类似情况<sup>[6]</sup>。Hg<sup>2+</sup>与 Br<sup>-</sup>生成稳定的[HgBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>而影响体系中 Br<sup>-</sup>的浓度,可见在 NaBrO<sub>3</sub>-pyr-[Ni(TIM)]<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系中,[Br<sup>-</sup>]仍起反应动力学控制作用。为了进一步证实这一点,我们向振荡体系中先加入适量的 Ag<sup>+</sup>或 Hg<sup>2+</sup>使振荡停止,再加入适量的 Br<sup>-</sup>则振荡复又发生。

#### 2. 还原性物质的影响

当向正在振荡的体系中加入微量(约  $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )维生素 C(Vc), 振荡被暂时抑制, 而在振荡开始之前加入, 则表现出诱导期增加。这是因为 Vc 的加入能使体系中的  $\text{Br}^-$  浓度增加, 从而抑制了振荡, 这与文献[7]报道 Vc 对  $\text{Ce}^{3+}$  催化的 B-Z 体系相似, 说明  $\text{HBrO}_2$  仍是体系中极为重要的中间体。

### 3. 自由基抑制剂对振荡的影响

向振荡体系中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 或乙醇 ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 可完全抑制振荡。丙烯酰胺和丙烯腈亦使振荡受到抑制。这与经典的  $\text{Ce}^{3+}$  作为催化剂的 B-Z 振荡有相似之处, 反映了本振荡体系中亦可能存在  $\text{BrO}_2^{\cdot}$  甚至  $\text{Br}^{\cdot}$  等自由基。这些自由基可诱发丙烯腈的聚合,  $\text{BrO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  可发生氧化还原反应而被消耗, 因此可抑制振荡<sup>[8]</sup>。

### 4. $\text{CCl}_4$ 对振荡的影响

向体系中加入少量  $\text{CCl}_4$  (体系总体积为 40ml, 加入 1ml  $\text{CCl}_4$ ) 振荡明显受到影响。主要表现在振幅衰减加快, 周期增大。这一现象与 Rastogi<sup>[6]</sup> 报道的相似, 说明体系中  $\text{Br}_2$  也起着重要作用。

## 六. 振荡轨迹

振荡轨迹(图 5)中铂电极的氧化还原电位  $E_{\text{pt}}$  实际上是受体系中溴酸根浓度和  $[\text{Ni}(\text{TIM})]^{3+}$  浓度影响的混合电位<sup>[9]</sup>。因为在振荡过程中溴酸根浓度(反应物)变化甚微, 而  $[\text{Ni}(\text{TIM})]^{3+}$  浓度(中间产物)却有大幅度变化, 所以氧化还原电位的变化可与  $\lg[\text{Ni}(\text{TIM})]^{3+} / [\text{Ni}(\text{TIM})]^{2+}$  的变化相关联。溴离子选择电极电位可通过 Wondson 和 Liebhafsky<sup>[10]</sup> 的方法标化为  $\lg[\text{Br}^-]$ , 所以用  $E_{\text{pt}}$  与  $E_{\text{Br}^-}$  的变化作图可以反映体系的振荡轨迹。将铂电极和溴离子选择电极分别输入一台 LZ3-204 型 x-y 记录仪的 x 和 y 端即可记录到体系的振荡轨迹。由图 5 可见该体系的振荡轨迹呈“8”字型而与  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$  催化的相同体系  $\text{NaBrO}_3\text{-pyr-H}_2\text{SO}_4$ <sup>(11)</sup> 完全不同, 后者的振荡轨迹为一衰减很快的螺旋曲线, 表明这两种体系的反应机理可能存在显著的差别。振荡轨迹图将为模型计算提供某种参照。

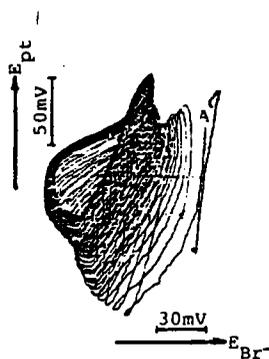
图 5  $\text{NaBrO}_3\text{-pyr-H}_2\text{SO}_4\text{-}[\text{Ni}(\text{TIM})](\text{ClO}_4)_2$  体系的振荡轨迹

Fig.5 Oscillating trajectory

Other conditions are the same in Fig.1.

A: initial potential:  $E_{\text{pt}}$ : 1230mV,

$E_{\text{Br}^-}$ : 220mV



综上所述,  $\text{NaBrO}_3\text{-pyr-H}_2\text{SO}_4\text{-}[\text{Ni}(\text{TIM})](\text{ClO}_4)_2$  是一种新型振荡体系, 它既不同于经典的  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$  催化的 B-Z 振荡, 也不同于  $[\text{Ni}(\text{ATH})]^{2+}$  等其他种类四氮杂大环配合物所参与的振荡反应<sup>[12-13]</sup>。上述实验结果表明: 1.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  可抑制溴离子的振荡电位, 反映了  $[\text{Br}^-]$  仍是该体系的动力学控制因素。2. 还原性物质 Vc 可阻止振荡, 说明  $\text{HBrO}_2$  可能是体系中的一种重要中间体。3. 从自由基抑制剂(丙烯酰胺,  $\text{H}_2\text{O}_2$  等)可终止振荡, 提供了体系中可

能存在 BrO<sub>2</sub><sup>•</sup> 和 Br<sup>•</sup> 等中间体的信息。但是, 该体系与经典 Ce<sup>3+</sup>催化的体系又有明显差异, 主要反映在振荡周期的表观活化能<sup>[14]</sup>振荡波形和振荡轨迹的不同。我们认为产生差别的原因之

一是四氮杂大环配合物在振荡体系中不仅起着电子的传递作用  $ML^{n+} \xrightleftharpoons[+e]{-e} ML^{(n+1)+}$ , 而且可能存在四氮杂大环本身被溴化和氧化<sup>[15]</sup>。因此, 其振荡机理有待进一步探索。

### 参 考 文 献

- [1] Tait, A. M., Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **18**, 29(1978).
- [2] Xu, Jide, Ni, Shisheng, *Inorg. Chem.*, **25**, 1264(1986).
- [3] 许志强、倪诗圣、徐济德、田玉鹏, 化学学报, **50**, 1085(1992).
- [4] Zhao, Xiangda, Xu, Zhiqiang, Ni, Shisheng, *C. C. L.*, **4**(6), 523(1993).
- [5] Noszticzius, Z., *Am. Chem. Soc.*, **101**, 3660(1979).
- [6] Rastogi, R. P., Verma, M. K., *Indian Journal of Chemistry*, **22**(A), 917(1988).
- [7] 赵学庄等, 科学通报, **8**, 586(1985).
- [8] Varadi, Z., Beck, M. T., *J. Chem. Soc. Commun.*, 30(1973).
- [9] 徐济德、倪诗圣, 安徽大学学报, **10**, 31(1986).
- [10] Woodson, J. H., Liebhafsky, H. A., *Anal. Chem.*, **41**, 189(1969).
- [11] 鲁传华、许志强、倪诗圣、徐济德, 化学通报, **2**, 30(1992).
- [12] 许志强、倪诗圣、徐济德, 化学学报, **50**, 734(1992).
- [13] Xu, Zhiqing, Ni, Shisheng, Xu, Jide, *Chinese Chemical Letters*, **2**, 493(1991).
- [14] Smoes, M. L., *J. Chem. Phys.*, **71**, 4669(1979).
- [15] Yatsimirskii, K. B. et al, *Coord. Chem. Rev.*, **63**, 241(1985).

## STUDY ON THE NEW OSCILLATING REACTIONS CATALYZED BY TIM AND PYRUVIC ACID AS SUBSTRATE

Xu Zhiqiang Xie Fuxin Yang Guang Ni Shisheng

(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)

(National Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

In this paper, we reported a new kind of oscillating chemical reactions in the system of NaBrO<sub>3</sub>-pyruvic acid-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-[Ni(TIM)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, where TIM is 2, 3, 9, 10-tetramethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-1, 4, 8, 11-tetraene. The features of the oscillations were described in detail. We have studied the effects of Ag, Hg, CCl<sub>4</sub>, reductants, radical inhibitors, and temperature on the oscillations.

**Keywords:** tetraazamacrocyclic nickel complex oscillating chemical reaction  
pyruvic acid