

鸟嘌呤与 Cu(I) 配位作用的极谱研究

孙贤祥 陈洪渊*

(南京大学化学系, 南京 210008)

在 0.02mol/L NaHCO₃-0.05mol/L Na₂SO₄(pH9)介质中, 对鸟嘌呤与 Cu(I) 的配位作用进行了极谱研究, 测定了鸟嘌呤与 Cu(I) 配位的配体数 (2) 和该配合物的条件形成常数 ($\beta_1 = 1.80 \times 10^{14}$, $\beta_2 = 2.85 \times 10^{18}$), 并对 DeFord-Hume 公式的适用性作了讨论。

关键词: 配合物条件形成常数 鸟嘌呤 Cu(I) 配合物 鸟嘌呤 极谱法

嘌呤碱与金属离子的配位作用是核酸及其生物无机化学研究中的一个组成部分, 现已引起许多研究者的兴趣^[1,2]。嘌呤碱与铜离子配位的研究已有报道^[3]。但是, 在 H₃BO₃-NaOH 缓冲体系(pH8.6), Von den Berg^[3] 等根据鸟嘌呤 Cu(I) 配合物还原峰的负移值仅估算了它(们)的条件稳定常数(本文称“形成常数”, 下同)。但关于鸟嘌呤 Cu(I) 配合物的形成常数的实验测定值至今未见报道。

以往的研究表明, 嘌呤^[3]、氨^[4]、胺^[5]、腺苷^[6]等配体与 Cu 配位生成稳定的配合物, 因而在循环伏安图或极谱图上可产生两个分离的还原波。本文根据 Cu(II) 在电还原过程中生成 Cu(I), 继而与溶液中鸟嘌呤生成鸟嘌呤 Cu(I) 配合物, 且该配合物在汞电极上的还原为不可逆等特点, 以 0.02mol/L NaHCO₃-0.05mol/L Na₂SO₄ 溶液(pH9)为底液, 用直流极谱法确定该配合物的配比(鸟嘌呤: Cu(I) = 2:1), 测得其条件形成常数为: $\beta_1 = 1.80 \times 10^{14}$, $\beta_2 = 2.85 \times 10^{18}$ 。

实 验

鸟嘌呤: Sigma 产品, 以适量的稀 NaOH 溶液溶解试剂并定容制备 1.00×10^{-2} mol/L 的贮备液, 该贮备液保存在 5℃ 以下的冰箱中。Cu²⁺ 标准溶液系用电解铜制备。其他试剂均为分析纯, 水为石英亚沸重蒸水。

仪器: F-78 脉冲极谱仪(复旦大学仪器厂), 滴汞电极为工作电极 ($\tau = 5$ s, $m = 0.244$ mg/s), Ag-AgCl 为参比电极 (1.0 mol/L KCl), Pt 丝为对电极, 并以此构成三电极系统, 3086 型 XY 记录仪(四川仪表厂), 501 型超级恒温器, 控温 25 ± 0.2 °C。

实验方法: 取 0.040 mol/L NaHCO₃-0.10 mol/L Na₂SO₄ 溶液 10 ml, 2 ml 2.00×10^{-3} mol/L

本文于1991年12月20日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

Cu^{2+} 标准液和一定量的 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 鸟嘌呤溶液于电解池中, 加适量水至溶液的的总体积为 20ml, 通高纯 N_2 除氧 10min, 选择适当的极谱仪参数, 记录鸟嘌呤 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的还原极谱波。

结 果 与 讨 论

实验表明, 鸟嘌呤 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物的直流极谱还原波高随汞柱的升高而增加。经用循环伏安法等研究表明, 鸟嘌呤 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物在汞电极上的还原是一具有吸附性质的不可逆过程⁽⁷⁾。

鸟嘌呤 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物的半波电位 ($E_{1/2}$) 等数据见表 1。

表 1 鸟嘌呤 $\text{Cu}(\text{I})$ 体系 D.C. 极谱法的实验数据*

Table 1 Polarographic Data for the Guanine- $\text{Cu}(\text{I})$ System

$10^{-4} C_{\text{gua}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$-E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E_{1/2} / \text{V}$	$\lg \frac{I_s}{I_c}$	$10^{11} F_0(L)$	$10^{15} F_1(L)$	$10^{19} F_2(L)$
0.00	0.044	/	/	/	/	/
2.00	0.808	0.764	0.4821	1.68	0.84	0.33
3.00	0.845	0.801	0.3304	3.93	1.31	0.37
4.00	0.867	0.823	0.2150	6.14	1.54	0.34
5.00	0.870	0.826	0.3816	9.94	1.98	0.36
6.00	0.882	0.838	0.3410	13.4	2.23	0.34
8.00	0.902	0.858	0.2942	22.9	2.86	0.34
10.0	0.906	0.862	0.4703	39.1	3.91	0.37

* $C_{\text{Cu}} = 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $I = 0.19 \text{ mol/L}$; $\beta_1 = 1.80 \times 10^{14}$, $\beta_2 = 3.50 \times 10^{18}$

一. 鸟嘌呤 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物中 $\text{Cu}(\text{I})$ 的配体数 q

对于不可逆还原过程的二元配合物, 可以通过实验测定配体浓度变化对配合物的 $E_{1/2}$ 的移动, 按照公式

$$\Delta E_{1/2} / \Delta \log C_L = -q \times 0.05915 / n \quad (25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

利用 $E_{1/2} \sim \lg C_L$ 直线的斜率求出配体数 q ; 或者经实验求得电荷转移系数与反应电子数的积 (an) 后, 用 DcFord-Hume 法求出⁽⁸⁾。我们用前法得到 $q = 2.2$ (图 1), 用 DcFord-Hume 法测得 $q = 2$ 。可见, 鸟嘌呤 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物的组成在本研究介质中为 CuG 和 CuG_2 。

二. 配合物形成常数 β

用 DcFord-Hume 法测定形成常数时, $F_0(L)$ 的计算式为:

$$F_0(L) = \text{anti} \lg \left[0.435 \frac{anF}{RT} \{ (E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c \} + \lg \frac{I_s}{I_c} \right] \quad (2)$$

式中的符号具有通常的意义。也可以用改进的 Linganc⁽⁸⁾ 法计算形成常数, 即

$$(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c = \frac{RT}{anF} \ln \beta + q \frac{RT}{anF} \ln C_L \quad (3)$$

式(2)和(3)中的 an 值, 可用 $E_{\text{d.e.}} \sim \left(\lg \frac{i}{i_d - i} - 0.546 \lg t \right)$ 曲线的斜率求得或按(4)计算⁽¹⁰⁾

$$E_{3/4} - E_{1/4} = - \frac{0.0517}{an} \quad (4)$$

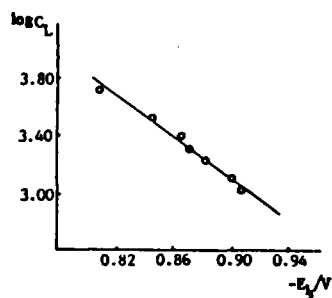
图 1 $\lg C_L \sim E_{1/2}$

Fig.1 Effect of the guanine concentration on the half-wave potential of Cu(I)-guanine complex reduction

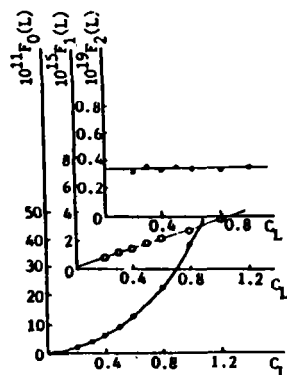
图 2 $F_i(L) \sim [\text{guanine}]$

Fig.2 Plot of $F_i(L)$ against concentration of guanine

我们根据式(4)求得 $\alpha n = 0.83$; 按式 (3) 得出 $\beta_2 = 2.18 \times 10^{18}$ (平均值); 用 DeFord-Hume 法作图(图 2), 得 $\beta_1 = 1.80 \times 10^{14}$, $\beta_2 = 3.50 \times 10^{18}$. 两法得到 β_2 的平均值为 2.85×10^{18} . (* 文献[8]中的常数为 4.35 有误, 应为 0.435, 见文献[9]).

在本实验条件下测得的 I_c 值均小于 I_s 值(表 1), 可见配合物的扩散系数比简单金属离子要小. 此外, 我们认为致使 I_c 值较小的原因还可能是, 鸟嘌呤在汞电极上的吸附性比鸟嘌呤 Cu(I) 配合物要稍强之故⁽⁷⁾. 因为这导致汞电极的部分表面被鸟嘌呤 Hg(I) 配合物(其还原的电位约在 -0.4V) 占据. 因此, 用 DeFord-Hume 法测定有吸附性且为不可逆的还原过程的鸟嘌呤 Cu(I) 的形成常数时, $F_0(L)$ 表达式中的 $\lg \frac{I_s}{I_c}$ 一项不能忽略. 从表 1 的数据可知,

$\Delta E_{1/2}$ 值随 C_{gua} 值而改变, 若不考虑配合物还原过程的不可逆性而对该配合物的形成常数采用简单估算的做法是不适宜的. 本文的实验值与文献[3]的估算值 ($\lg \beta_1 = 16.4$, $\lg \beta_2 = 23.6$) 相比有较大的差异. 文献[3]的作者当时就已意识到了他们估算的 β 数据是偏高的.

参 考 文 献

- [1] Mikulski, C.M., Kurlan, M.K., Karayannis, N.M., *J. Coord. Chem.*, **17**, 267(1988).
[2] Bilewicz, R., Glodowski, S., Kublik, Z., *J. Electroanal. Chem.*, **274**, 201(1989).
[3] Houscham, B.C., Von den Berg, C.M.G., Riley, J.P., *Anal. Chim. Acta*, **200**, 291(1987).
[4] Stackelberg, M.V., Freyhold, H.V., *Z. Elektrochem.*, **46**, 20, (1940); cited from Lingane, J.J., *Chem. Rev.*, **29**, 26(1941).
[5] Correia dos Santos, M M., Goncalves, M. L. S., *Electroanalysis*, **3**, 131(1991).
[6] Glodowski, S., Bilewicz, R., Kublik, Z., *Anal. Chim. Acta*, **201**, 11(1987).
[7] Sun, Xianxiang, Chen, Hongyuan, *Microchem. J.*, **45**(1992).
[8] Singh, R.P., Khan, A.A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3865(1973).
[9] DeFord, D.D., Hume, D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5321(1951).
[10] Meites, L., Israel, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4903(1961).

STUDY ON THE COORDINATION OF GUANINE WITH Cu(I) BY MEANS OF D. C. POLAROGRAPHY

Sun Xianxiang Chen Hongyuan

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

By means of D.C. polarography, the coordination of guanine with Cu(I) was studied in the system of 0.02mol/L NaHCO₃-0.05mol/L Na₂SO₄(pH9). The complexes are irreversibly reduced at the dropping mercury electrode. DeFord-Hume's method was used for the determination of the coordination number and the conditional formation constants of Cu(I)-guanine complexes. The results are 1.80×10^{14} (CuG) and 2.85×10^{18} (CuG₂), respectively, and the adapt of DeFord-Hume's equation was discussed briefly.

Keywords: conditional formation constant of complex copper(I) complex
 guanine polarography