

研究简报

双四氮杂大环镍(II) 配合物催化的化学振荡反应

李 村* 谢复新 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)

关键词: 双四氮杂大环镍(II) 配合物 化学振荡反应 丙二酸

分类号: O614. 811

四氮杂大环配合物是生物体内一些金属酶结构单元的模拟物, 四氮杂大环铜和镍的配合物可以催化化学振荡反应。近年来, 此类反应被广泛地研究^[1~4]。目前已报道的作为化学振荡反应催化剂的四氮杂大环配合物的配体都是单环。我们发现一种双四氮杂大环镍(II) 配合物 $\text{Ni}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_4$ [L 为双(11, 13-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂-10, 13-环十三二烯-12-亚甲基)] 可以作为化学振荡反应的催化剂, 本文研究了 $\text{Ni}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_4$ 催化 $\text{NaBrO}_3\text{-CH}_2(\text{COOH})_2(\text{MA})\text{-H}_3\text{PO}_4$ 体系的化学振荡反应。

1 实验部分

实验试剂: 丙二酸为化学纯, Vc 为生化试剂, 其余均为分析纯。 $\text{Ni}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_4$ 按照文献^[5~6]合成, 经元素分析、红外光谱、紫外光谱证实与文献值一致。

实验方法同文献^[3]一致。反应温度除特别指明外均为 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 催化剂最后加入作为记录起点, 反应溶液总积均为 40mL。

2 结果与讨论

2.1 振荡现象

当加入适量催化剂时, 可以得到该体系的典型振荡波形(图 1)。该振荡反应没有诱导期, 这与 $\text{Ni}(\text{ATH})^{2+}$ (ATH 为 11, 13-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂-10, 13-环十三二烯) 催化同样体系的振荡反应不同, 也不同于其它四氮杂大环配合物催化的以丙二酸为有机底物的振荡反应。随反应的进行, 振荡周期和振幅逐渐减小, 整

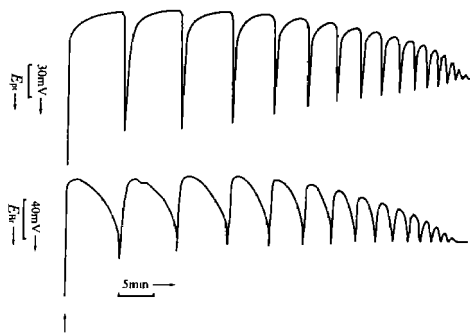


图 1 振荡曲线

Fig. 1 Oscillating curve

Arrow indicates addition of catalyst reaction concentrations:

$[\text{NaBrO}_3]_0 = 0.180 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{MA}]_0 = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = 0.70 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$[\text{Ni}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_4]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

收稿日期: 1999 05 13。收修改稿日期: 1999 07 13。

* 通讯联系人。

第一作者: 李村, 男, 30 岁, 讲师; 研究方向: 配位化学。

个振荡反应持续 48 分钟后停止。向刚停止振荡的溶液中加入少量催化剂溶液, 体系又可以重新产生振荡, 而在同样情况下, 单独加入少量 NaBrO_3 或 MA , 体系则不能重新振荡。而且增加催化剂的起始量可以增加振荡次数, 振荡寿命。这说明催化剂在反应体系中的破坏、分解导致了振荡反应的停止。我们发现在同样的实验条件下, $\text{Ni}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_4$ 要比 $\text{Ni}(\text{ATH})^{2+}$ 催化的振荡反应的振荡寿命长得多。说明 Ni_2L^{4+} 比 $\text{Ni}(\text{ATH})^{2+}$ 要稳定。在 $\text{Ni}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_4$ 催化的反应体系中, 不加丙二酸时, 体系不发生振荡, 这可能是由于该配体 12 位的活泼亚甲基发生了偶合而使配体不能被溴代, 使振荡反应受阻。

2.2 振荡范围

我们通过改变一种组分的浓度, 可以得到该体系发生振荡的线性浓度范围。

表 1 振荡体系中各反应物的浓度范围

Table 1 Ranges of Initial Concentrations of Components($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$[\text{NaBrO}_3]_0$	$[\text{MA}]_0$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]_0$	$[\text{Ni}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_4]_0 \times 10^3$
0.100 ~ 0.540	0.20	0.70	1.0
0.180	0.030 ~ 1.30	0.70	1.0
0.180	0.20	0.25 ~ 2.40	1.0
0.180	0.20	0.70	0.2 ~ *

* Maximum concentration had not been found for the limitation of the solubility.

2.3 影响振荡反应的因素

2.3.1 体系中物种起始浓度对振荡反应的影响

体系中各组分起始浓度的改变对振荡的周期(t_p)、振幅(A)、振荡次数等振荡参数有较大的影响, 但其振荡波形基本不变。Somoes^[7]曾指出在一定组分浓度范围内, 振荡周期随 H_2SO_4 浓度增大周期减小。我们也发现随 H_3PO_4 浓度增大, 振荡周期, 逐渐减小。同时, 振荡次数和振荡寿命均减小。

2.3.2 温度对振荡反应的影响

固定体系中物种浓度和图 1 相同。测定体系在 15~ 45℃之间八个振荡曲线, 发现升高温度, 振荡周期、振荡寿命均减小。以 $\ln(1/t)$ 对 $1/T$ 作线性回归分析计算, 可得到振荡周期表观活化能为 $70.06\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (线性相关系数 $r > 0.99$)。当温度高于 50℃时, 体系则不能发生振荡反应。这表明在一定温度范围内, 升高温度, 整个振荡反应链中, 各步反应速度加快, 当反应温度超过一定值, 整个反应链的匹配被破坏, 体系不出现振荡现象。

2.3.3 添加物对振荡反应的影响

向正在振荡的反应体系中加入微量 Vc , 两电极电位均有较大下降, 振荡反应被暂时抑制后又可以恢复, 这与加入微量 Br^- 对振荡反应的影响相同, 这说明加入还原性物质, 增大了体系中 Br^- 浓度而抑制振荡。在体系中加入微量 Ag^+ 、 Hg^{2+} 振荡受到暂时抑制, Br^- 电极电位升高。当 Ag^+ 在反应体系中浓度达到 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 振荡反应不再发生。这是由于它们与体系中 Br^- 生成稳定的 AgBr 、 $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ 而降低体系中 Br^- 浓度。从以上两方面可以看出 Br^- 对振荡反应起控制作用, Br^- 浓度要在一合适的范围内, 振荡反应才能发生。

向体系中加入少量的自由基抑制剂 (丙烯腈、丙烯酰胺等) 后, 振荡反应受到抑制而停止。少量无水乙醇 (0.30mL) 会使振荡完全抑制。这与 Varadi 等^[8]报道情况相似。我们认为在该振荡反应体系中存在自由基反应步骤。

2.4 振荡轨迹

我们纪录了该反应体系的振荡轨迹。该体系的振荡轨迹呈衰减的变形“8”字形,不同于经典 BZ 反应的极限环,也不同于文献^[1,2]所报道的情况,这说明几个体系的振荡反应机理可能存在一些差别。

该反应体系的振荡特征不同于经典的 BZ 反应,也与单环配体配合物催化的振荡反应有所不同。由于在反应过程中可能存在四氮杂大环配体被氧化和溴化而分解[9],而且大环配合物在反应过程中的变化尚难以用实验验证,因而目前此类反应的机理尚难以证实,它们的反应机理还需进行深入研究、探索。

参 考 文 献

- [1] XU Jī-De, NI Shī-Sheng *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**, 1264.
[2] XU Zhī-Qiang(许志强), NI Shī-Sheng(倪诗圣), XU Jī-De(徐济德) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1992**, **50**, 734.
[3] XU Zhī-Qiang(许志强) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1993**, **10**(1), 75.
[4] XIE Fū-Xīn(谢复新), XU Zhī-Qiang(许志强) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese University)*, **1993**, **14**(10), 1439.
[5] Cummings S. C., Sievers R. E. *Inorg., Chem.*, **1970**, **9**, 1131.
[6] Mochizuki K., Toriumi K., Ito T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, **57**, 881.
[7] Somoos M. L. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **71**, 4669.
[8] Varadi Z., Beck M. T. *J. Chem. Soc. Commun. (A)*, **1973**, 30.
[9] Yatsimirskii K. D. et al *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, **63**, 241.

New Oscillating Reactions Catalyzed by Bistetraazamacrocyclic Nickel(II) Complex

LI Cun XIE Fū-Xīn NI Shī-Sheng

(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)

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

New oscillating reactions catalyzed by a bistetraazamacrocyclic nickel (II) complex $\text{Ni}2\text{L}(\text{ClO}_4)$, where L is bis(11, 13-dimethyl-1, 4, 7, 10-tetraazabicyclo[10, 13-cyclotridecadien-12-ylidene]), in acidic bromate medium have been studied. We obtained the concentration ranges of main reactant within which the oscillations were observed in the system. We discussed the influence of temperature, Vc , Br^- , Ag^+ , Hg^{2+} , acetonitrile or acrylamide on the oscillations. The results indicated that Br^- played an important role in the control reaction progress and free radical might be involved in the reaction process. We recorded the oscillation trajectories of this system. It was different from classical BZ reaction and some other tetraazamacrocyclic complexes catalyzed system.

Keywords: bistetraazamacrocyclic nickel complex chemical oscillation reaction
malonic acid