

· 研究论文 ·

# 脉冲辐解测定邻菲咯啉醌的单电子还原电位

包华影 姚思德<sup>1</sup> 张俊 左志华<sup>1</sup> 姜岳<sup>1</sup> 林念芸<sup>1</sup>

(北京师范大学化学系 北京 100875)

(<sup>1</sup>中国科学院辐射化学开放实验室 上海原子核所 上海 201800)

**摘要** 采用纳秒级脉冲辐解技术,以2,6-二甲基对苯二醌(DMBQ)为参比物,在pH=7的磷酸盐缓冲溶液中测得邻菲咯啉醌(PQ)的单电子还原电位为 $-30 \pm 5$  mV。

**关键词** 单电子还原电位,脉冲辐解,邻菲咯啉醌

邻菲咯啉醌具有与吡咯并喹啉醌(FQQ)相似的结构,易与铁等金属形成络合物以及特殊的单电子还原性质<sup>[1,2]</sup>。作者曾采用脉冲辐解技术详细研究了其单电子还原态的吸收谱和动力学,并对其 $\gamma$ 辐解和终产物进行了初步探索<sup>[3,4]</sup>。McWhirte等曾经以 $O_2/O_2^{\cdot-}$ 作为参比,测定了PQ在中性水溶液中的单电子还原电位<sup>[5]</sup>。但初步估计,PQ的单电子还原电位与 $O_2/O_2^{\cdot-}$ 对的-155 mV相差甚远,因此本工作采用DMBQ作为参比物,测定PQ在pH=7的磷酸盐缓冲溶液中的单电子还原电位。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

邻菲咯啉醌由邻菲咯啉通过硝化、还原和氧化步骤合成,产物经红外、紫外、精测熔点鉴定<sup>[6]</sup>。2,6-二甲基对苯二醌为美国Aldrich公司产品。磷酸盐为上海试剂公司产品,分析纯。异丙醇为上海试剂公司产品,色谱纯,使用前经过蒸馏纯化。 $N_2$ 和 $N_2O$ 均为99.99%的高纯气体。所有溶液用新鲜三重蒸馏水配制,水蒸出与辐照时间间隔不超过24 h。

### 1.2 实验仪器与设备

脉冲辐解实验在中科院辐射化学开放实验室纳秒级脉冲辐解装置<sup>[7]</sup>上进行。电子加速器能量为10 MeV,脉冲宽度8 ns。脉冲剂量10~50 Gy(可调)。光路检测系统采用500 W 氙灯分析光源,光信号经44 W的单色仪及IP 28光电倍增管后,由HP 54510 B数字示波器转换成数字信号,并记录储存于SUN-286计算机中。样品池为2 cm光程长的石英池。详见文献[8]。溶液的pH值用雷诺REX pHs-3 C型精密pH计测定。

### 1.3 实验方法

样品含有 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 浓度的磷酸缓冲液(以保证溶液的pH为中性)以及 $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ 的异丙醇(以产生异丙醇自由基)。溶液辐照前通高纯氧化亚氮气20 min以使其被氧化亚氮饱和并除去 $O_2$ 。辐解过程同步以快速响应的紫外分光光度计进行探测。PQ的单电子还原电位采用平衡浓度法测定,选择DMBQ作为参比物。

数据由SUN-286和DEC公司digital-340 dx1p计算机实行处理。由上海原子核所开发的HP

获国家教委优秀青年教师基金资助,中科院辐射化学开放实验室基金课题

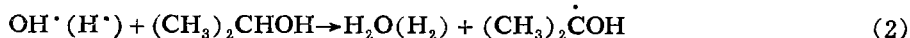
收稿日期:初稿 1995-11-09,修回 1996-03-29

数据压缩处理软件及美国 TBL 数据处理软件支持运行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PQ 与 DMBQ<sup>•-</sup> 之间的单电子转移

辐照以 N<sub>2</sub>O 饱和、含有异丙醇和溶质(DMBQ 和/或 PQ)的水溶液, 生成初级自由基 e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、OH<sup>•</sup> 和 H<sup>•</sup>, 这些初级自由基随后发生如下系列反应



产生的异丙醇自由基与溶质发生单电子转移反应, 生成溶质阴离子自由基

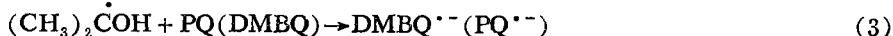


图 1 为在 490 nm 和 430 nm 处检测到的单独 DMBQ 为溶质时的瞬态产物吸收曲线。

DMBQ<sup>•-</sup> 在 430 nm 处吸收最强(a), 在 490 nm 处几乎无吸收(b)。图 2 为在同样波长下检测到的当 PQ 和 DMBQ 均存在时的吸收径迹。由于在 490 nm 处的吸收几乎全由 PQ 还原态贡献, 所以图 2 a 为单纯 PQ 还原态的生成曲线。在 430 nm 处(图 2 b), 最初阶段观察到的吸收是由 DMBQ<sup>•-</sup> 造成的 ([DMBQ] ≫ [PQ]), 在 6 μs 时间内吸收随时间而上升, 在 6 μs 时开始衰变, 约在 60 μs 基本趋于平衡。因为 PQ<sup>•-</sup> 在 430 nm 处的吸收小于 DMBQ<sup>•-</sup><sup>[6]</sup>, 可见 DMBQ<sup>•-</sup> 和 PQ 间发生了相互可逆的单电子转移过程



该可逆反应的平衡常数为 K, 可以由下式确定

$$K = \frac{(A_{DMBQ^{\bullet-}} - A_{eq})}{(A_{eq} - A_{PQ^{\bullet-}})} \times \frac{[DMBQ]}{[PQ]} \quad (5)$$

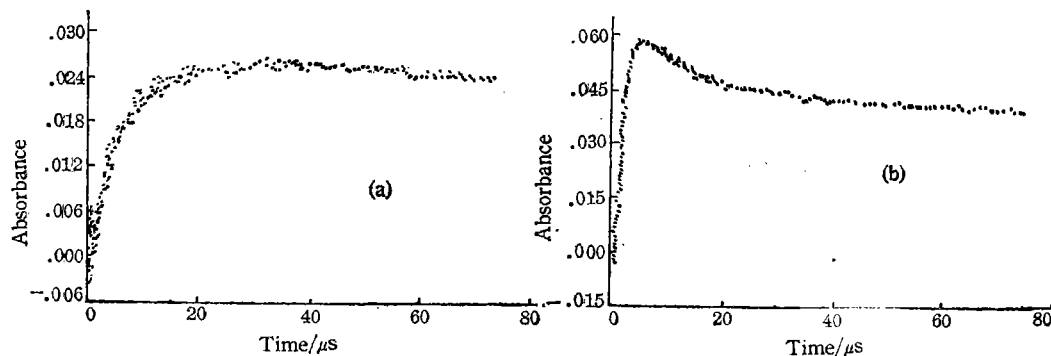


Fig 2. Oscilloscope traces observed at 490 nm (a) and 430 nm (b). Pulse radiolysis of N<sub>2</sub>O-saturated solution containing 2 × 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> DMBQ, 5 × 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup> PQ, 0.5 mol dm<sup>-3</sup> isopropanol and 2 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> phosphate, pH = 7

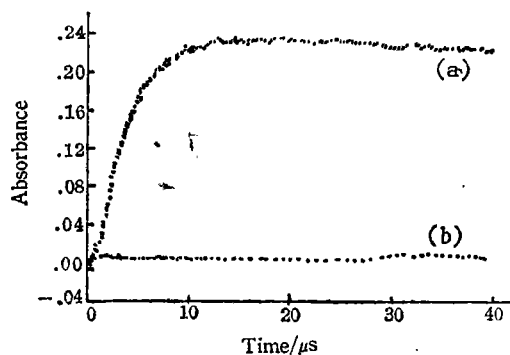


Fig 1. Oscilloscope traces of DMBQ<sup>•-</sup> observed at 430 nm(a) and 490 nm(b) Pulse radiolysis of N<sub>2</sub>O-saturated solution containing 2 × 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> DMBQ, 0.5 mol dm<sup>-3</sup> isopropanol and 2 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> phosphate, pH = 7

式中,  $A_{PQ}$  和  $A_{DMBQ}$  分别为 PQ、DMBQ 单独辐照时测得的  $PQ^{\cdot-}$  和  $DMBQ^{\cdot-}$  的最大吸收;  $A_{eq}$  为辐照 PQ 和 DMBQ 混合溶液达反应平衡时的吸收;  $[DMBQ]$  和  $[PQ]$  分别为 DMBQ 和 PQ 的起始浓度。

## 2.2 PQ 单电子还原电位的测定

分别对单独 DMBQ 溶液、单独 PQ 溶液及一系列两者的混合液给以相同剂量的脉冲辐照。其中混合液中 DMBQ 的浓度保持不变且大于 PQ 的浓度。从一系列瞬变产物径迹(图 3)得到  $A_{eq}$ ,  $A_{PQ^{\cdot-}}$  和  $A_{DMBQ^{\cdot-}}$ , 然后由式(5)求得平衡常数  $K_{eq}$ 。按照能斯特方程, PQ 在中性 pH 的单电子还原电位由下式求出:

$$E_1^{\circ}(PQ/PQ^{\cdot-}) = E_1^{\circ}(DMBQ/DMBQ^{\cdot-}) - 59 \log K_{eq} \quad (6)$$

式中  $E_1^{\circ}(DMBQ/DMBQ^{\cdot-})$  是 DMBQ 的单电子还原电位, 取值为  $-80 \text{ mV}^{[9]}$ 。由此得出  $E_1^{\circ}(PQ/PQ^{\cdot-})$  为  $-30 \pm 5 \text{ mV}$ 。

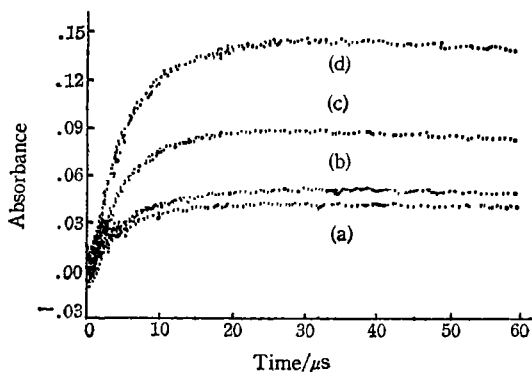


Fig 3. Oscilloscope traces observed at 490 nm after giving a electron pulse to  $N_2O$ -saturated solutions containing  $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  DMBQ,  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  isopropanol,  $(2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})$  phosphate and various concentrations of PQ (a)  $2 \times 10^{-5}$  (b)  $4 \times 10^{-5}$  (c)  $6 \times 10^{-5}$  (d)  $8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  pH = 7

## 参 考 文 献

- Goss C A and Abruma H D. *Inorg. Chem.*, 1985, 24: 4263
- Eckert T S and Bruice T C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105: 4431
- Bao H, Navaratnam S, Parsons B J and Phillips G O. *Inter. J. Biol.*, 1992, 62: 104
- Bao H, Navaratnam S, Parsons B J and Phillips G O. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995, 46: 545
- McWhirter R B and Klapper M H. *Biochem.*, 1992, 29: 6919
- Bao H, *PhD Thesis* Pulse Radiolysis of Phenanthrenequinone and Phenanthrolinequinone and Its Iron Complexes, University of Salford, UK, 1992, 38
- Yao S, Sheng S, Cai J, Zhang J and Lin N. *Annual Report, SRCL*, 1993, 39
- Yao S, Sheng S, Cai J, Zhang J and Lin N. *Radiat. Chem. Phys.*, 1995, 46(1): 105
- Wardman P. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, 18(4): 1637

## ONE ELECTRON REDOX OF ORTHO-PHENANTHROLINE QUINONE STUDIED BY PULSE RADIOLYSIS

Bao Huaying Yao Side<sup>1</sup> Zhang Jun Zuo Zhihua<sup>1</sup> Jiang Yue<sup>1</sup> Lin Nianyun<sup>1</sup>

(Beijing Normal University, Beijing 100875; <sup>1</sup>Laboratory of Radiation Chemistry, Academia Sinica, Shanghai 201800)

**ABSTRACT** One-electron reduction potential of *ortho*-phenanthroline-5,6-phenanthrolinequinone in the aqueous solution of pH 7 phosphate buffer was determined by *nano*-second pulse radiolysis. The 2,6-dimethylbenzoquinone was used as a reference compound.

**KEYWORDS** One-electron reduction potential, Pulse radiolysis, *ortho*-Phenanthroline-5,6-quinone