第1期 无机化学 Vol. 4, No. 1
1988年3月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY March, 1988

氯化血红素/热解石墨电极对单加酶的模拟

Ⅰ. 电极表面氯化血红素的表征

张兆龙 王仲权

（厦门大学化学系）

氯化血红素(Ha)能较稳定地吸附在热解石墨电极表面上，该电极在0.5M H_2SO_4水溶液中循环伏安法研究表明，在100mV(vs.SCE)和－170mV(vs.SCE)附近有两对峰，分别指认为Ha的单体(monomer)吸附态和二聚体(dimer)吸附态。

关键词：氯化血红素 电极 循环伏安 吸附物种

单加氧酶细胞色素P—450能有效地催化芳烃、烷烃的羟基化和烯烃的环氧化反应，因此单加氧酶细胞色素P—450的理论和应用研究是很吸引人的[1-2]。如能将模拟P—450活性中心的化合物修饰到电极表面，利用阴极直接提供电子给活性中心，活化分子氧，进而与有机底物反应，这样的体系就可达到稳定催化体系，取代电子授主和电子转移组份等目的。本文利用电化学方法，结合光电子能谱和紫外可见光谱等手段，研究Ha.，在热解石墨电极表面的吸附及其稳定性。下文将报导[3]，Ha./热解石墨电极对苯进一步羟基化，生成苯酚的电催化作用。

实 验

一、主要化学试剂

氯化血红素(Ha.)；生化试剂，上海生物化学研究所；浓硫酸；分析纯，福州化工试验厂；吡啶，分析纯，上海试剂一厂。

二、电极材料和电解池

工作电极为0.49cm²的热解石墨，电极每次使用前刀片切得新鲜表面，然后浸在饱和Ha.的四氢呋喃（或吡啶）溶液中10分钟，电极取出用二次蒸馏水冲洗电极表面，并用

本文于1987年3月14日收到。

滤纸擦去粘着在聚四氟乙烯棒（热解石墨电极外套）上的 Ha.，最后进行电化学实验。铂片为对电极，饱和氯化钾甘汞电极为参比电极。除注明外，所有电解液均由二次蒸馏水配制的0.5M H_2SO_4溶液。

三、测试仪器

DHZ—1型电化学综合测试仪；英国V.G.公司光电子能谱仪，Mg K_α靶，以镀在电极表面上的Au($4f_{7/2}$)结合能84.0eV为外标；Shimaduz UV—240型紫外可见光谱仪。

结 果 与 讨 论

一、Ha.在热解石墨电极表面吸附的稳定性

图1是Ha./电极在N_2饱和的0.5MH_2SO_4溶液中的循环伏安图。循环伏安稳定后，研究扫描速度与主峰(－170mV附近)的峰电位、峰电流关系，观察到扫描速度在100到400mV/sec区域，阳极化峰电流与阴极化峰电流大致相等，峰电位与扫描速度无关，峰

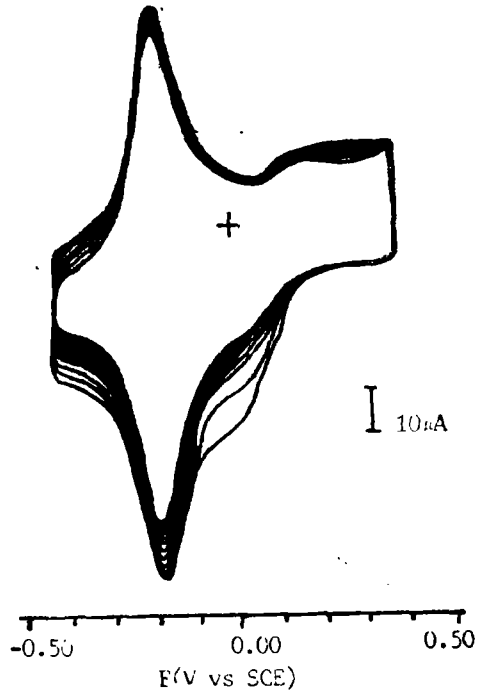

图1 Ha./电极在N_2饱和的0.5MH_2SO_4溶液中的循环伏安曲线
（扫描速度v=200mV/sec）

Fig.1 Cyclic voltammogram of Ha./electrode in 0.5M H_2SO_4 solution saturated with N_2 (v=200 mV/sec)

电位差约为59mV，说明吸附在热解石墨电极上的Ha.的电化学行为符合单电子可逆氧化还原反应规律[4]。研究主峰的峰电位与溶液的pH值关系（图2）：pH≥4.0时，有$\Delta Ep/\Delta pH = 60(mV/pH)$，与均相或可逆吸附在电极表面上的吩嗪铁化合物的电化学行

为一致[5]；pH<4.0时，峰电位基本上与pH值无关，表明此时Ha.的电化学行为不同与前者。将经在溶液中多次扫描后的电极取出，用二次蒸馏水冲洗电极表面，并更换电解液后，再进行循环伏安法研究，所得稳定后循环伏安曲线基本没有变化；在不断通入氧气和搅拌条件下，在－0.50V恒电位电解2小时后的电极，没有发现有较多Ha.脱离。说明在酸性介质下（pH<4.0），Ha.能较牢地吸附在热解石墨电极表面上。

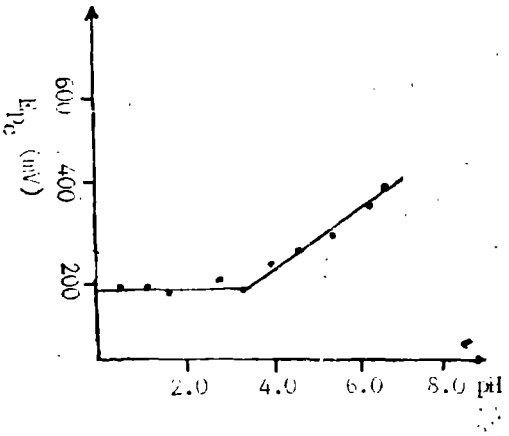

图2　峰电位与电极所处电解液的pH值关系
Fig. 2 Relation of peak potential and pH value of solution in which Ha./electrodes are studied

图3为三种不同Ha.的Fe($2p_{3/2}$)XPS谱。粉末态，Ha.中Fe($2p_{3/2}$)峰的结合能(712.0eV)比吸附在热解石墨表面上相应Fe($2p_{3/2}$)峰的结合能(711.0和711.3eV)

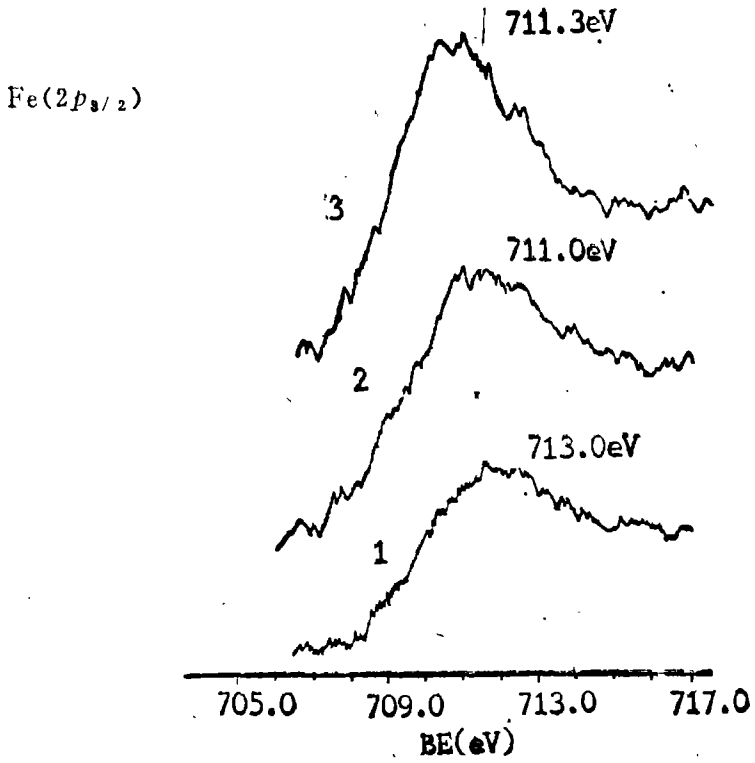

图3　Ha.的XP谱图
Fig. 3 XP spectra of Ha.
(1) Ha. powder (2) Ha. adsorbed from mixed solution-KOH and tetrahydrofuran saturated with Ha.
(3) Ha. adsorbed from solution of tetrahydrofuran saturated with Ha.

约大1.0eV，可能是由于热解石墨表面给电子基团（如羧基、羟基等）参与卟啉铁的第五配体作用，提供电子给卟啉中心铁离子，使Fe($2p_{3/2}$)结合能下降。图3(2)的Fe($2p_{3/2}$)峰结合能比图2(3)的Fe($2p_{3/2}$)峰结合能小0.3eV，可能是由于碱性溶液易使热解石墨表面基团碱性增大，使参与卟啉铁第五配体的基团给电子能力增强，使Fe($2p_{3/2}$)结合能进一步下降。

综上所述，Ha.能较稳定地吸附在热解石墨表面上，除与卟啉环和大共轭结构的热解石墨表面相互吸附作用、Ha.在酸性水溶液的低溶解性等原因外，热解石墨表面碱性基团还可能参与卟啉铁的第五配体配位作用。

二、Ha.在热解石墨电极表面上可能的吸附态

图1在100和－170mV附近有两对峰，第一对峰(100mV附近)的峰电流很小，第二对峰(－170mV附近)的峰电流较大；随扫描次数增加，开始时两对峰电流均减小，但最后达到稳定，其中第一对峰已经不明显。我们认为[6]，Ha.在热解石墨电极表面上存在多层吸附，第一层吸附是化学吸附，由于卟啉环与大共轭结构石墨表面相互吸附作用和可能电极表面上的碱性基团参与卟啉铁的第五配体作用，使得该种吸附较稳定；其他层的吸附属物理吸附，主要是靠卟啉环之间分子相互作用力，当电极表面用二次蒸馏水冲洗或在电解液中开始几次扫描条件下，该吸附态较易从电极表面脱落。图1中开始几次扫描所引起峰电流减小，可以认为主要是由于物理吸附的Ha.脱落引起的；循环伏安曲线稳定后，所得峰电流响应是化学吸附Ha.的贡献。

卟啉铁化合物在溶液中易存在单体和二聚体两种形态的平衡。当卟啉铁浓度较高时，有利二聚体形态存在，只有当卟啉铁浓度很低时，才有利单体形态存在；酸性介质有利卟啉铁以单体形态存在，而碱性介质有利二聚体形态存在[5,6]。当热解石墨电极浸在Ha.的溶液中，就存在如下平衡关系：

$$\begin{array}{ccc} \text{monomer(ads.)} & \overset{K_1}{\rightleftharpoons} & \text{dimer(ads.)} \\ K_1 \Big\updownarrow & & \Big\updownarrow K_2 \\ \text{monomer(soln.)} & \underset{K_3}{\rightleftharpoons} & \text{dimer(soln.)} \end{array}$$

由于Ha.与电极表面存在相互作用，所以可以认为单体(ads.)与二聚体(ads.)通过K_1平衡相互转化较少。电极浸在饱和Ha.溶液中，此时溶液中Ha.主要以二聚体形态存在，所以电极表面得到的主要是Ha.的二聚体吸附态。由于图1中第二对峰电流远大于第一对峰电流，可以指认第一对峰和第二对峰分别对应Ha.的单体和二聚体吸附态。将Ha./电极浸在10ml吡啶溶剂一天后，循环伏安法研究表明，第二对峰电流明显减少（减以上），第一对峰电流基本不变。这可解释为，Ha.的二聚体吸附态脱附到吡啶溶剂中少90%(K_2平衡)，由于此时溶液中Ha.浓度很低，溶液中二聚体易转化成单体(K_3平衡)，溶液中单体部分吸附到电极表面上，同时部分吸附态单体脱附到溶液中(K_4平衡)。净结果相当于大部分的二聚体吸附态脱附到溶液中，而单体吸附态基本不变。图4为1.0×10^{-6}MHa.的紫外可见光谱，当溶液中含有KOH时(实验2)，有利于Ha.的二聚体形态存在，谱图中卟啉铁的特征峰向长波方向位移（从409.2nm移至419.2nm），对

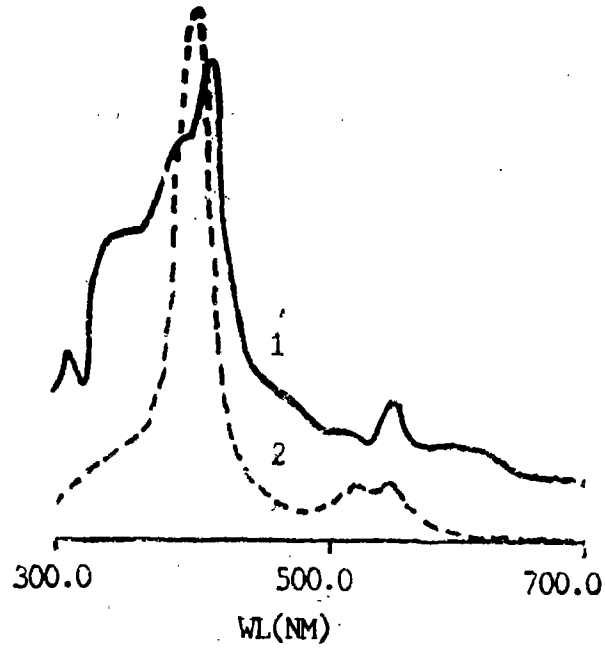

图4　Ha.(1.0×10^{-6}M)的UV谱图

Fig. 4 UV spectra of Ha.(1.0×10^{-6}M)

(1) in pyridin solvent

(2) in mixed solvent—KOH and pyridin

应单体形态特征峰（实验1，409.2nm）只剩下较小的肩峰；电极浸过实验(2)条件下的溶液后，循环伏安法研究表明，第二对峰电流相应增加。说明对单体和二聚体两种吸附态的指认是正确的。将Ha./电极在CO饱和的0.5MH_2SO_4水溶液中进行循环伏安法研究，与N_2饱和的相应情况相比[6]，第一对峰电位正移40mV，第二对峰电位正移70mV。可能是由于Ha.的二聚体吸附态可与多个CO分子配位，而单体吸附态只与单个CO分子配位，所以两对峰电位正移量不同。同样，这与上述指认是一致的。

致谢：本文是在蔡启瑞教授悉心指导下完成的，实验过程中得到严兴国、许丁友和王水菊老师的热情帮助，在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

〔1〕Mohr, P., et al., *J. Molecular Catal.*, 13, 147(1981).

〔2〕Mohr, P., et al., *J. Molecular Catal.*, 13, 165(1981).

〔3〕张兆龙、王仲权，无机化学，1，113(1985).

〔4〕Sokolovskii, V.D., et al., *React. Kinet., Catal. Lett.*, 22, 127(1983), and refs therein.

〔5〕Anson, F., et al., *J. Electroanal. Chem.*, 72, 379(1976), and refs therein.

〔6〕张兆龙，厦门大学硕士论文，1986年。

MODELLING MONOOXYGENASE ON HAEMATIN HYDROCHLORIDE/PYROLYTIC GRAPHITE ELECTRODES

I. CHARACTERIZATION OF SURFACE OF HAEMATIN HYDROCHLORIDE/PYROLYTIC GRAPHITE ELECTRODES

Zhang Zhaolong* Wang Zhongquan

(*Department of Chemistry, Xiamen University*)

Haematin Hydrochloride can stably adsorb on the surface of pyrolytic graphite electrode. Cyclic voltammogram indicates there are two redox peaks at about 100 and -170 mV(vs SCE) in 0.5MH_2SO_4 solution. These two peaks appear to be monomer and dimer adsorbed species of Haematin Hydrochloride, respectively.

Keywords haematin hydrochloride electrode cyclic voltammogram adsorbed species

* To whom correspondence should be addressed.