

研究简报

氯化血红素/热解石墨电极对 单加氧酶的模拟

II. 苯在氯化血红素/热解石墨电极上的 电催化羟基化作用

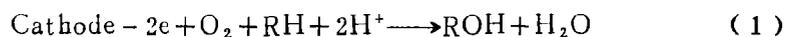
张兆龙 王仲权

(厦门大学化学系)

实验结果支持了血红素(Ha.)的单体(monomer)吸附态对分子氧起电催化还原作用的观点^[1], 并表明, H₂O₂的电催化还原主要是在Ha.的二聚体(dimer)吸附态上进行。Ha./电极对苯一步羟基化生成苯酚有电催化作用。

关键词: 电催化 血红素 羟基化 苯 氧气 过氧化氢

细胞色素P-450能催化有机物和分子氧之间称之为混合功能氧化的化学反应。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, 在电极表面活化共底物分子氧, 进一步与有机底物羟基化作用, 即:



这样的反应体系可以稳定活性中心、取代电子授主与电子转移组分。前文研究表明^[2], Ha. 能稳定地吸附在电极表面上, 同时存在单体和二聚体两种吸附态。本文报导 Ha./电极对O₂和H₂O₂电催化还原和它们与苯羟基化反应的电催化作用。

实 验 部 分

恒电位电解反应, 电解液为9.0ml的0.5M H₂SO₄水溶液加入少量苯, 用电磁搅拌器搅拌溶液, 并不断通入O₂(或N₂), 使溶液达到苯饱和与氧(或氮)饱和。产物苯配的检测采用4-氨基安替吡啉显色法^[3], 在460nm波长处用XG-125型分光光度计进行比色测量。其他条件同前文^[2]。

结果与讨论

一、 O_2 和 H_2O_2 在Ha./电极上的电催化还原

图1.a是Ha./电极在 O_2 饱和的0.5M H_2SO_4 溶液中循环伏安曲线,与纯热解石墨电极情况相比(图1.b), O_2 还原峰电流明显增大,峰电位正移约510 mV,与Ha.的单体吸附态峰电位一致。Ha./电极浸在10ml吡啶一天后,此时电极表面基本上是Ha.的吸附态⁽²⁾,将该电极在图1条件下循环伏安法研究, O_2 还原峰电流基本不变。说

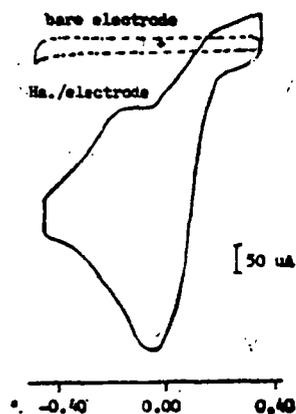


图1 石墨电极和Ha./石墨电极在 O_2 饱和的0.5 M H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammogram of bare electrode and Ha./ electrode in 0.5M H_2SO_4 solution saturated with O_2 V = 200 mV/sec

明是Ha.的单体吸附态对 O_2 起电催化作用。图2是Ha./电极在含不同浓度 H_2O_2 的0.5M H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线,与纯热解石墨电极情况相比,峰电流增大,峰电位正移⁽⁴⁾,而且峰电位与Ha.的二聚体吸附态所对应的峰电位一致;当电极表面基本

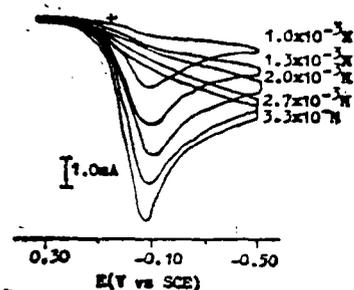


图2 Ha./电极在含不同浓度 H_2O_2 的0.5M H_2SO_4 水溶液中循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammogram of Ha./ electrode in 0.5 M H_2SO_4 solution containing various concentrations of H_2O_2 V = 200 mV/sec

上是单体吸附态时⁽²⁾, H_2O_2 还原峰电流明显减小,而且峰电位负移。说明 H_2O_2 主要是在二聚体吸附位上电催化还原。

二、苯的电催化羟基化反应

从表一可知:电极表面存在Ha.时,苯羟基化活性提高近一倍(1和5);产物苯酚中氧来自分子氧,而不是来自水中氧原子(2和5);阴极电子源提供电子,使得分子氧还原(4和5);当反应溶液中含有 1.0×10^{-3} M吡啶,由于吡啶会与分子氧竞争占据卟啉铁第六配体,使得苯羟基化活性明显下降(3);如果分子氧在电极表面还原后,脱离表面进入溶液,并与苯作用,或直接羟基化或再吸附到电极表面,与Ha.作用,发生羟基化,那么在实验(6)条件下,苯羟基化活性应与实验(5)的相应活性相当,但这与实验结果不符(6),可见分子氧还原活化,进而与苯羟基化的整个过程可能

都是在电极表面上进行。Ha./电极对分子氧两电子还原产物 H_2O_2 与苯羟基化反应仍有电催化活性(7和8);阴极电子源仍是不可缺少的(7和9),说明 H_2O_2 并不是活性态氧, H_2O_2 转化成活性态氧,进一步与苯羟基化过程,仍是电催化过程。Ha.的单体和二聚体吸附态分别对 O_2 和 H_2O_2 还原有电催化作用, O_2 两电子还原后,可在单体吸附位进一步转化为活性态氧, H_2O_2 两电子还原后生成 H_2O ,对苯羟基化反应没有贡献,但 H_2O_2 也可能在单体吸附位上转化成活性态氧。

表1 苯电催化羟基化数据9.0 ml 0.5 M H_2SO_4 溶液, 恒
-0.50(V vs SCE)电位, 2.0小时

Table 1 Date of Electrocatalytic Hydroxylation of Benzene 9.0 ml
0.5 M H_2SO_4 Solution, at -0.50(V vs SCE), 2.0 hr

	1	2	3	4	5
condition of experiment	bare electrode, saturated with O_2	Ha./ electrode, saturated with N_2	Ha./ electrode, saturated with O_2 and $1.0 \times 10^{-3} M$ pyridin	Ha./ electrode, saturated with O_2 cut off electricity	Ha./ electrode, saturated with O_2
phenol $\times 10^7$ (mol/min \cdot cm^2)	4.9	0.17	0.34	0.15	8.5
	6	7	8	9	10
condition of experiment	bare electrode, saturated with O_2 , with Ha./ pyrolytic graphite in solution	Ha./ electrode, $C_{H_2O_2} = 1.0 \times 10^{-2} M$ saturated with N_2	Ha./ electrode, $C_{H_2O_2} = 1.0 \times 10^{-2} M$ saturated with N_2 , cut off electricity	bare electrode, $C_{H_2O_2} = 1.0 \times 10^{-2} M$, saturated with N_2	bare electrode, $C_{H_2O_2} = 1.0 \times 10^{-2} M$, saturated with N_2 cut off electricity
phenol $\times 10^7$ (mol/min \cdot cm^2)	4.8	5.8	0.17	0.51	0.17

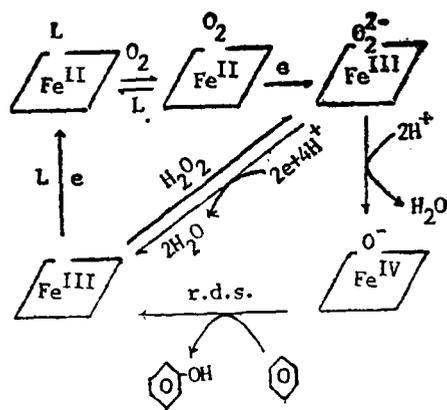


图3 苯电催化羟基化的可能途径

Fig. 3 Proposed mechanism
of electrocatalytic hydroxylation of benzene

参 考 文 献

- [1] Anson, F., et al., *J. Electroanal. Chem.*, 72, 379(1976).
[2] 张兆龙、王仲权, 无机化学, 4(1), (1988).
[3] 水化等编译, 水与废水化学分析方法手册, 科学技术文献出版社, 280页, (1976).
[4] 张兆龙、厦门大学硕士论文, 1986年.
[5] Mohr, P., et al., *J. Molecular Catal.*, 13, 147(1981).

MODELLING MONOOXYGENASE ON HAEMATIN TIN HYDROCHLORIDE/PYROLYTIC GRAPHITE ELECTRODES

I. Electrocatalytic Hydroxylation of Benzene on Haematin Hydrochloride/Pyrolytic Graphite Electrodes

Zhang Zhaolong Wang Zhongquan

(*Department of Chemistry, Xiamen University*)

Experimental results indicate that monomer and dimer adsorbed species of Ha. electrocatalyse the reduction of O_2 and H_2O_2 , respectively. Electrocatalytic hydroxylation of benzene can occur on Ha./electrodes.

Keywords electrocatalysis haematin hydrochloride hydroxylation
benzene dioxygen hydroperoxide