

## 异菸肼在吸附型过渡金属酞菁配合物 化学修饰电极上的电催化氧化

杨铁柱 王明雄

(湖北大学化学系, 武汉 430062)

关键词: 异菸肼 酞菁 化学修饰电极 电催化

合成了一系列过渡金属的 3,3',3'',3'''-四硝基酞菁配合物, 用不可逆吸附法制备了它们的以玻碳为基体的化学修饰电极 (简记为 ML CME, M 为金属离子, L 为酞菁配体). 用 CV 等方法系统地研究了它们的电化学性质特别是电催化性能<sup>(1-4)</sup>, 本文报道 ML CME (M 为 Fe<sup>II</sup>、Co<sup>II</sup>、Ni<sup>II</sup>和 Cu<sup>II</sup>) 对异菸肼氧化的电催化作用.

### 实 验

#### 一. 试剂和仪器

水为二次离子交换水, 异菸肼为化学纯经精制, ML 用 3-硝基邻苯二甲酸 (进口试剂) 为主要原料合成 (另文报道), 其他试剂均为分析纯. 所用仪器同文献<sup>(1)</sup>.

#### 二. 异菸肼电催化氧化实验

用文献<sup>(1)</sup>的方法制备 ML CME. 所有的 CV 实验均在  $8 \pm 1^\circ\text{C}$  下进行, 用高纯氮气驱除溶液中的溶解氧. 电位扫描区间为  $-1.2 \sim 0.6\text{V}$ , 溶液为含异菸肼  $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaOH}$  溶液, 通过比较异菸肼在未修饰玻碳电极和 ML CME 上的电化学行为, 来研究 ML CME 对异菸肼氧化的电催化作用. 并在相同条件下, 用三角波以  $2\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫速对 ML CME 作用 1 千周, 并以  $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫速记下三角波作用前后的 CV 曲线, 根据异菸肼氧化峰电位和峰电流的变化趋势和程度, 来评价 ML CME 电催化活性的稳定性.

### 结 果 和 讨 论

ML CME 与本文相关的 CV 特性已作了报道<sup>(1)</sup>. 异菸肼在未修饰玻碳电极和 ML CME 上的 CV 数据列于表 1.

表 1 ML CME 电催化氧化异菸肼的 CV 数据

Table 1 CV Data of ML CME Electrocatalytic Oxidating Isoniazide

CV data	$E_{pa}$ ( V )					$I_{pa}$ ( $\mu A$ )					
	scan rate( $mV \cdot s^{-1}$ )	10	50	100	250	500	10	50	100	250	500
FcL CME		0.09	0.14	0.14	0.16	0.17	45	69	75	85	92
CoL CME		0.09	0.14	0.14	0.16	0.17	42	64	69	79	85
NiL CME		0.09	0.15	0.16	0.18	0.20	39	60	68	78	84
CuL CME		0.10	0.15	0.16	0.18	0.20	38	60	66	75	81

根据 CV 曲线和数据讨论如下: (1)异菸肼在未修饰玻碳电极和 ML CME 上, 在相同的条件下, 都只经历了一个不可逆氧化过程, 在研究电位区间未出现对应的还原过程。但异菸肼在未修饰玻碳电极上的氧化峰电流随扫描电位正向变化时的增大幅度小, 拖尾严重, 氧化过程持续至区间正端而未出现明显的氧化峰; 而在 ML CME 上, 异菸肼在 0.14V 左右有一个明显的氧化峰, 且峰形尖锐, 峰电流较大, 说明 ML CME 对异菸肼的氧化有电催化作用。(2)异菸肼不象联氨那样, 因 ML 中的中心离子 M 的不同, 电化学行为有明显的差别<sup>(1)</sup>。而是在各 ML CME 上的氧化峰电位、峰电流很接近, CV 曲线很相似。说明在异菸肼电催化氧化的过程中, 各 ML 具有不同的中心离子这一个性不突出, 而具有相同的酞菁配体这一共性很明显。比较异菸肼的氧化峰电位和 ML 中 redox 体  $M^{II/I}$  的氧化峰电位<sup>(1)</sup>, 均有偏离, 和 redox 体  $M^{III/II}$  的氧化峰电位相比偏离更大, 而联氨的氧化峰电位正好在 redox 体  $M^{II/I}$  的氧化峰电位处<sup>(1)</sup>。综合上述实验结果说明由于异菸肼分子体积比联氨分子体积大得多, 难于象无取代基的联氨那样吸附到 ML CME 上后, 易于向中心离子配位而活化, 因而相比之下氧化峰较正, 而且由于这种配位活化较困难, 故中心离子 M 不同, 接受轴向配体的能力不同, 活化作用不同这一性质未突出地体现出来。(3)异菸肼在 ML CME 上的氧化峰电位总是随着扫速的增大而正移, 扫速每增大 10 倍时, 峰电位正移幅度不超过 60mV; 峰电流随着扫速的增大而增大, 低扫速时增大幅度大, 高扫速时增大幅度小。这些行为和 CME 上电活性物质的电催化反应的一般情况是相符的。(4)CV 实验中, 若旋转电解池对溶液进行搅拌, 则同一条件时, 异菸肼的氧化峰电位和峰电流基本不变; 若不搅拌连续扫描, 则同一条件时峰电位逐渐正移, 峰电流明显降低。说明 ML CME 对异菸肼氧化的电催化过程可能受到异菸肼扩散、吸附的较大影响。(5)ML CME 对异菸肼电催化氧化的活性的稳定性研究结果为: 三角波作用 1 千周后, 除 NiL CME 电催化活性的稳定性较低外 (峰电流损失 40.5%), 其他 ML CME 的活性的稳定性都较高, 峰电流损失小 (均低于 10%), 峰电位甚至有所负移。(6)电位区间同前, 扫速  $50mV \cdot s^{-1}$ , 当  $0.2mol \cdot dm^{-3}NaOH$  中含异菸肼为  $10^{-3}mol \cdot dm^{-3} \sim 10^{-2}mol \cdot dm^{-3}$  时, 在各 ML CME 上异菸肼氧化峰电流和其浓度之间均有良好的线性关系。

## 参 考 文 献

- [1]杨铁柱、王明雄, 分子催化, 3, 135(1989).  
[2]王明雄、杨铁柱、邓汉芹, 分子催化, 4, 297(1989).  
[3]杨铁柱、王明雄, 湖北大学学报, 3, 27(1989).  
[4]杨铁柱、王明雄, 湖北大学学报, 1, 74(1990).

**ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF ISONIAZIDE  
BY THE ADSORBED TRANSITION METAL  
PHTHALOCYANINE COORDINATION COMPOUNDS  
CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODES**

Yang Ticzhu      Wang Mingxiong

(*Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan 430062*)

The electrochemical behaviors of isoniazide at the 3,3',3'',3'''-tetranitrophthalocyanine coordination compounds of Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) chemically modified electrodes (ML CMEs, M-metal ion, L-phthalocyanine) and unmodified glass carbon electrode have been studied for the first time by cyclic voltammetry. Under the same experimental conditions, compared with the unmodified glass carbon electrode, the anodic peak potential of isoniazide at the ML CMEs shifted negatively obviously, and the anodic peak current of isoniazide increased striking. So the electrocatalytic effects of the ML CMEs to the oxidation of isoniazide were striking. There was a very good linear relationship between the peak current of the electrocatalytic oxidation and the concentration of isoniazide when the electrodes were the ML CMEs.

**Keywords:**    isoniazide    phthalocyanine    chemically modified electrode  
                  electrocatalysis