

15) 437-441

第4期
1997年12月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 4
Dec., 1997

研究简报

八苳硫基四氮杂卟啉钴(Ⅱ)对半胱氨酸的催化电氧化

胡学雷 任建国^Y 秦子斌

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

钴 配合物 半胱氨酸

关键词: 四氮杂卟啉 催化电氧化 修饰玻碳电极 电极过程动力学参数

0614.812

Q517.02

四氮杂卟啉与卟啉、酞菁均系大 π 共轭体系的大环化合物,因其具有良好的应用前景而受到广泛关注。对卟啉、酞菁金属配合物的催化性质的研究相当活跃^[1~4],但对金属四氮杂卟啉催化活性的研究尚待深入。本工作以新合成的八苳硫基四氮杂卟啉钴配合物修饰于玻碳电极上,研究其对半胱氨酸的催化电氧化反应及机理。

1 实验部分

1.1 试剂

八苳硫基四氮杂卟啉(简记为 H_2OBTP)参照文献[5]合成,无水乙酸亚钴参照文献[6]制得;半胱氨酸(简记为 RSH)为生化试剂,校正溶液 pH 值用的硼砂由分析纯试剂进一步纯化处理;不同 pH 值的缓冲溶液不同量的 H_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 NaH_2PO_4 用二次蒸馏水按常规方法分别配制备用;其他试剂均为分析纯。

$Co(II)OBTP$ 为自合成新化合物,其合成方法为:在氮气氛下,向装有磁力搅拌器的三颈瓶中加入0.1947克(0.15 mmol) H_2OBTP , 0.265克(1.5 mmol)无水乙酸亚钴,15 ml 氯苯,5 ml DMF,加热回流,用电子吸收光谱非原位监测反应进程,至716 nm处的吸收峰消失,停止反应,慢慢冷至室温,再于0-5℃放置过夜,抽滤,滤饼用5%盐酸溶液洗涤,再用甲醇和丙酮洗涤,真空干燥24小时,得蓝黑色固体,产物产率71%,化学式: $C_{72}H_{56}N_8S_8Co$;元素分析结果:测定值(计算值) C , 63.49(64.12); N , 8.06(8.31); H , 4.18(4.18)。

2.2 仪器及测定方法

CMBP-1型双恒电位仪(江苏电分析仪器厂);3806X-Y函数记录仪(四川仪表厂);UV-240型分光光度计(日本岛津公司);MoD1106型自动元素分析仪(意大利Carlo erba公司); $pH-3$ 数字型精密酸度计(武汉电工仪表厂);KQ-50型超声清洗器(昆山超声仪器厂)。

电化学测量采用三电极体系,以玻碳电极(用几何方法测得电极面积为 0.283 cm^2)为工作电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。修饰玻碳电极用沉积法制备,依次用金刚

收稿日期:1996-11-04。 收修改稿日期:1997-06-10。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者:胡学雷,男,29岁,武汉大学化学系无机化学硕士生。

砂纸和金相砂纸打磨电极表面,然后在丙酮和二次蒸馏水中超声清洗,室温下晾干,滴加 2-3 滴 Co(II)OBTP 的 CH_2Cl_2 溶液(约 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$)于电极表面,室温下让溶剂自然挥发,放置足够长时间以使吸附达到平衡,即得 Co(II)OBTP 修饰玻碳电极(RSH 在修饰电极上的氧化电流峰,在一定的扫描速度下达到亚稳态后再连扫 50 周不下降)。

支持电解质为前述的 pH 值缓冲体系,实验温度控制在 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。实验前将氩气通入电解液除氧,然后封闭电解池进行测定。

2 结果与讨论

2.1 催化效应

图 1a 中的实线表示碱性介质中 RSH 在 Co(II)OBTP 修饰玻碳电极上的氧化循环伏安(CV)曲线,在 -0.15 V 处出现 RSH 氧化为胱氨酸(简记为 RSSR)的阳极电流峰,其峰电位比文献^[4]报道的 RSH 在钴酞菁修饰石墨电极上的氧化峰电位更负,而在未修饰的玻碳电极上没有出现 RSH 氧化的电流峰,此表明 Co(II)OBTP 对 RSH 的电氧化有明显的催化作用。在酸性介质($0.10 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.6 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$)中, RSH 在 Co(II)OBTP 修饰玻碳电极上电氧化的阳极峰电位正移至 $+0.45 \text{ V}$,产生一肩峰(图 1b),这与 RSH 在酸性及碱性介质中的离解程度的差别有关。而在约 $+0.60 \text{ V}$ 处出现的宽峰可能是 RSH $\cdot$ 经过多电子步骤($\text{RSH}\cdot \rightarrow \text{RSOH} \rightarrow \text{RSO}_2\text{H} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$)被氧化的阳极电流峰^[3,4]。

2.2 电极反应类型

图 2 为不同的扫描速度下 RSH 电氧化的 CV 曲线,阳极峰电位随扫描速度增大而正移,电流随扫描速度增大而增大,但未观察到氧化产物 RSSR 还原为 RSH 的阴极电流峰,由电流函数 $i_p v^{1/2}$ 与扫描速度 v 的关系曲线发现在低扫描速度下 $i_p v^{1/2} \sim v$ 为一水平直线(图 3a),这说明该电极反应为一不可逆电子传递反应^[7]。但当扫描速度大于 0.30 V/s 时, i_p 扫描速度的变化基本保持恒定,电流函数 $i_p v^{1/2}$ 随扫描速度的增大而减小(图 3b),表明该电极过程具有前置化学反应^[7](该化学反应可能是 RSH 与 Co(II)OBTP 的轴向配位反应)。

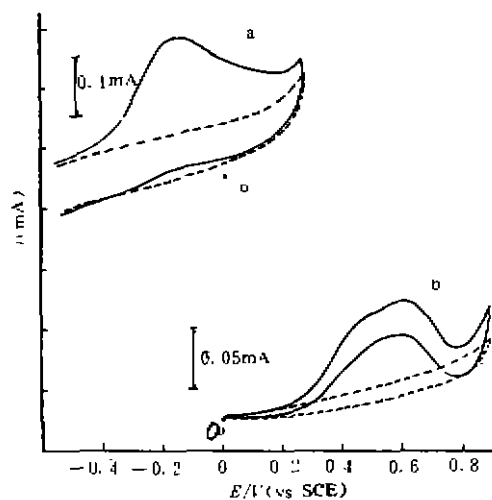


图 1 RSH(0.1 mol/L)在 Co(II)OBTP 修饰的玻碳电极上电氧化的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms in Ar-saturated solution of 0.1 mol/L cysteine on glassy carbon electrode with (—) and without (---) Co(II)OBTP (a) 1.0 mol/L NaOH , (b) $0.10 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.6 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ Scan rate, 0.1 Vs^{-1}

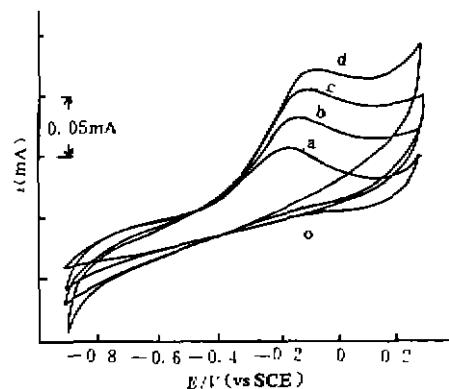


图 2 RSH 在 Co(II)OBTP 修饰的玻碳电极上不同扫描速度下电氧化的循环伏安曲线

Fig. 2 CV-curves of electro-oxidation on glassy carbon electrode with Co(II)OBTP 0.1 mol/L RSH + 1.0 mol/L NaOH
a. 0.05 Vs^{-1} b. 0.10 Vs^{-1} c. 0.20 Vs^{-1}
d. 0.30 Vs^{-1}

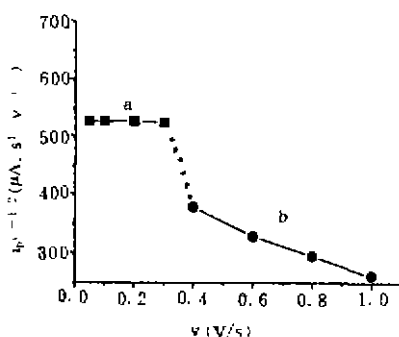


图3 RSH在Co(I)OBTP修饰的玻碳电极上电氧化的电流函数 $i_p v^{-1/2}$ 与扫描速度 v 的关系

Fig. 3 $i_p v^{-1/2} \sim v$ curves of cysteine electrooxidation on glassy carbon electrode with Co(I)OBTP coating

a. $v = 0.05-0.30 V/s$ b. $v > 0.30 V/s$

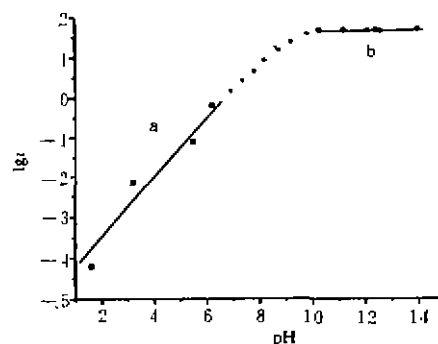


图4 RSH在Co(II)OBTP修饰的玻碳电极上电氧化的 $\lg i \sim pH$ 的关系

Fig. 4 $\lg i \sim pH$ curve of RSH electro-oxidation on glassy carbon electrode with Co(II)OBTP coating

a. $E = +0.35 V$, $[RSH] = 0.10 \text{ mol/L}$

b. $E = 0.15 V$, $[RSH] = 0.10 \text{ mol/L}$

2.3 电极反应动力学参数

2.3.1 电子转移数 n_a 、电荷传递系数 β 、Tafel斜率 b

在给定的扫描速度下,阳极峰电位 E_p 与半峰电位 $E_{p1/2}$ 之差约为100 mV,且不随扫描速度的改变而变化,由公式 $E_p - E_{p1/2} = 1.857 RT / n_a \beta F$ [7],求得 $n_a \beta = 0.48$ (27℃);根据不可逆阳极峰电位理论公式 [8],以实验测得的峰电位 E_p 对扫描速度 v 的对数 $\lg v$ 作图,得到一直线(相关系数为0.989),由直线斜率得Tafel斜率 $b = 2.303 RT / n_a \beta F = 121 \text{ mV/decade}$,由此也得到 $n_a \beta = 0.49$ 。上述两种方法得到的 $n_a \beta$ 值比较一致,若令 $n_a = 1$,则 $\beta \approx 0.50$ 。

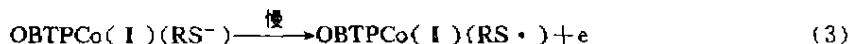
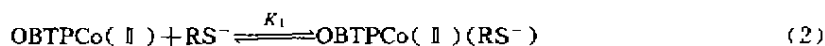
改变溶液pH值以同法测得 E_p 与扫描速度 v 的关系曲线,发现无论是在酸性或碱性溶液中电极反应Tafel斜率均在115-122 mV/decade之间,据此,可以认为溶液pH的变化不改变电极反应的单电子传递的机理。

2.3.2 RSH的浓度与溶液pH值对电极反应的影响

在恒定电位 -0.15 和溶液pH值13.5下,测得 $10^1 \sim 10^2 \text{ mol/L}$ 范围的RSH在Co(II)OBTP修饰的玻碳电极上的氧化稳态电流密度 i (μA),以 $\lg i \sim \log[RSH]$ 作图得一直线,相关系数为0.997,其斜率 $m = 1.02$,表明RSH在Co(I)OBTP修饰玻碳电极上的反应级数为1。同样,恒定电位和RSH的浓度,得到 $\lg i \sim pH$ 的关系(图4),在酸性范围内上述关系为一直线,斜率 $m = 0.91$,在碱性范围内为一水平直线,斜率为 $m = 0$ 。表明在酸性溶液中RSH在修饰电极上的氧化反应速率对 H^+ 为-1级反应,而在碱性范围内,RSH在修饰电极上的反应速率不受 H^+ 或 OH^- 的影响。

2.4 催化反应机理

在碱性范围,忽略氨基酸的双极离子的加质子平衡,由实验测得的电极反应动力学参数,拟定RSH在Co(II)OBTP修饰玻碳电极上的催化电氧化反应的可能机理为:



由速控步骤(3)及电化学判据,参照峰电流方程^[8],可直接写出 RSH 电氧化的阳极电流一般方程。

$$i_a = nFAK'[\text{OBTPCo(I)}(\text{RS})]k^0 \exp[\beta F(E - E^0)RT] \quad (5)$$

式中, n 为反应电子数, K' 是随 E 而改变的参量,在峰电位 E_p 处, $K' = 0.227$; 其他符号具有通常的电化学意义。

结合(1)(2)两式,导出动力学方程:

$$i_a = nFAK'K_1[\text{OBTPCo(I)}]C_{\text{RSH}}^0 K_a / (K_a + [\text{H}^+]) k^0 \exp[\beta F(E - E^0)RT] \quad (6)$$

式(6)中, C_{RSH}^0 为 RSH 的瞬时分析浓度, $K_a / (K_a + [\text{H}^+])$ 为 RS 的分布系数。在一定的 pH 值溶液中, (6)式中除 E , K' 和 i_a 外其余均可视为常数,将(6)式取对数,并整理得到: $E = \text{常数} + (2.303RT/\beta F) \log i_a / K'$, 将实验测得的 $\beta = 0.50$ 代入该式,算得 Tafel 斜率 $b = 121 \text{ mV/decade}$ (27℃)。

当 $\text{pH} > 10$ 时, $(K_a + [\text{H}^+])$ 项的 $[\text{H}^+]$ 可以忽略(不考虑离子强度的影响,取 $\text{p}K_a = 10.11^{[9]}$),因而反应速率对 H^+ 为零级,即反应速率不受 pH 值的影响;当 $\text{pH} < 6.5$ 时,忽略 $-\text{SH}$ 的离解平衡,可导出与(6)式类似的方程, $(K_a + [\text{H}^+])$ 项中的 K_a (此时 K_a 为双极离子的离解平衡常数, $\text{p}K_a = 8.13^{[9]}$) 可以忽略,因此反应速率对 H^+ 为负一级。上述推论与实验结果一致,证明所提出的反应机理是合理的。溶液 pH 值在 6.5~10 之间, RSH 在 Co(II)OBTP 修饰电极上的氧化机理尚待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, **92**, 1411.
- [2] 宋珍平、任建国、秦子斌, *高等学校化学学报*, **1993**, **14**, 1710.
- [3] 邓中一、王宗礼、李长明、查全性, *高等学校化学学报*, **1987**, **8**, 453.
- [4] Zagal, J.; Fierro, C.; Rozas, R. *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, **119**, 403.
- [5] Veiazquez, C. S.; Fox, G. A.; Broderick, W. E.; Andersen, K. A.; Andersen, O. P.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 7416.
- [6] 日本化学会编,安家驹、陈之川译, *无机化合物合成手册第二卷*, 北京: 化学工业出版社, **1988**, 590.
- [7] 田昭武, *电化学研究方法*, 北京: 科学出版社, **1985**, p. 234, p. 235, p. 239.
- [8] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. 著, 谷林瑛译, *电化学方法*, 北京: 化学工业出版社, **1989**, p. 258.
- [9] Lenz, G. R.; Martell, A. E. *Biochem.*, **1964**, **3**, 745.

STUDIES ON CATALYTIC ELECTRO-OXIDATION OF
CYSTEINE ON GLASSY CARBON ELECTRODE
WITH OCTKIS(BENZYLTHIO)TETRAAZAPORPHYRINATO COBALT(Ⅱ)

Hu Xuelei Rei Jianguo Qin Zibin

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

(*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Catalytic property for the electro-oxidation of cysteine (RSH) on modified glassy carbon electrode with octkis(benzylthio)tetraazaporphyrinato cobalt(Ⅱ)[abbr. Co(Ⅱ)OBTP] has been studied, substantial catalytic effect has been observed. Tafel slope plot gives 121 mV/decade. The reaction order are 1 for RSH; -1 for H^+ (in acid solution) and 0 (in base solution). Possible mechanism of the reaction was proposed.

Keywords: tetraazaporphyrin catalytic electro-oxidation modified glassy carbon electrode
kinetic parameters of electrode process