

2003-08-28

Electrochemistry and Electrocatalysis of a Novel μ -oxamido Copper(II) Binuclear Complex

Gui-lian GAO

Guo-bao LI

Qiu-xia YANG

Xue-lin WANG

Recommended Citation

Gui-lian GAO, Guo-bao LI, Qiu-xia YANG, Xue-lin WANG. Electrochemistry and Electrocatalysis of a Novel μ -oxamido Copper(II) Binuclear Complex[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(3): 357-362.

DOI: 10.61558/2993-074X.1520

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss3/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)03-0357-06

一种新型双核 Cu 配合物的电化学性质 及其应用研究

高桂莲, 李国宝, 杨秋霞*, 王雪琳

(济南大学化学与环境工程学院, 山东 济南 250022)

摘要: 本文研究了一种新型平面双核 Cu 配合物(deCu)的电化学性质及其修饰电极在水溶液中对半胱氨酸和 L-色氨酸的电催化作用. 悬汞电极循环伏安曲线示出,在 -0.5 V 和 -0.25 V 处显示的还原峰分别对应于配体和配合物中心金属离子的还原反应. 光谱电化学实验进一步表明:电位阶跃至 -0.75 V 时,在 440 nm 处出现 Cu(II)向低价铜的电子跃迁吸收峰,而紫外光谱在 270 和 280 nm 两处出现的吸收峰红移,这可能是由于配合物分子氧桥联发生配位形成大偶合体系所致. 利用循环伏安法制得 deCu/GC 和 deCu/石墨碳修饰电极,实验表明,该修饰电极修饰膜的氧/还反应为 2 电子 2 质子过程,并对半胱氨酸和 L-色氨酸等具有较好的电催化氧化效果.

关键词: 双核配合物;化学修饰电极;电催化;半胱氨酸;氨基酸

中图分类号: O 646

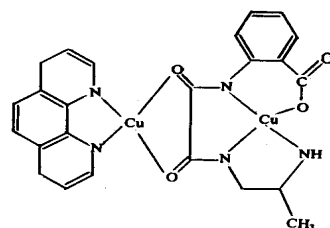
文献标识码: A

金属大环络合物(卟啉,酞菁等)修饰电极对氧,一氧化氮和其他生物物质的催化作用引起了化学工作者的兴趣.自十年前首次合成平面双核酞菁与平面双核卟啉^[1,2]至今,许多具有类似结构的平面双核酞菁与卟啉配合物都先后问世.这些平面双核配合物,因其具有刚性平面结构,常常表现出与单核配合物显著不同的光谱性质与电化学性质,在电子学,分子磁性材料,医药方面均具应用价值^[3~5].本文利用循环伏安法于水溶液中制备一种新型的平面双核 Cu 配合物(deCu)修饰电极,并研究该配合物的电化学和光谱电化学性质,以及该修饰电极的对半胱氨酸,L-色氨酸等的电催化作用.

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

双核 Cu 配合物合成制备(结构如右图,简称为 deCu)参考文献[6],半胱氨酸(RSH),硫酸,盐酸,氢氧化钠,氯化钾,磷酸二氢钾,磷酸二氢钠均为分析纯试剂,溶液均用二次蒸馏水配制.



收稿日期:2003-01-08,修订日期:2003-01-09

* 通讯联系人, Tel: (86-531) 2765954; E-mail: deng pengz @sohu.com

山东省自然科学基金(Y2000B09)资助

缓冲溶液为 PBS(0.1 mol L^{-1} , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$).

1.2 仪器

电化学测量采用 8511B 型恒电位仪(延边永恒仪器厂), 3036X-Y 记录仪(四川仪表厂), 三电极系统电化学池, 以螺旋形铂丝为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 工作电极为玻碳(GC)电极($\text{Ø} = 4 \text{ mm}$)和 SH-84 型悬汞电极. SB2200 超声波振荡器, HITACHI 型扫描电子显微镜, UV-3000(日本岛津).

1.3 实验方法

先将玻碳电极用 $0.3 \mu\text{m}$ Al_2O_3 抛光粉抛光, 二次蒸馏水冲净, 超声振荡 10 min. 然后将该电极置于 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 溶液中, 在 $-1.0 \sim 1.8 \text{ V}$ 电位区间内循环扫描 20 min 使电极活化, 扫速: 100 mV s^{-1} . 再将活化后的玻碳电极放在含有 $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ deCu 的 PBS 缓冲溶液中, 于 $-0.5 \sim 1.5 \text{ V}$ 电位区间内, 循环扫描 15 min, 扫速: 100 mV s^{-1} . 此修饰电极记为 deCu/GC. 同样条件下可制得修饰 deCu 的石墨碳电极.

按文献[7]制作比色皿型光谱电化学池, 盛入浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7 的 deCu 溶液, 恒电位 -0.75 V 电解, 每隔 0.5 min 记录一次 A- 曲线.

2 结果与讨论

2.1 平面双核 Cu 配合物的电化学和光谱电化学性质

图 1 为悬汞电极在含有 $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ deCu (pH = 9) 缓冲溶液中的循环伏安图, 如图可见, CV 曲线分别在 -0.5 V 和 -0.25 V 处出现两个还原峰, 且峰电流随扫描周数的增加而有所下降. 扫至第 5 周, 前者 (-0.5 V) 峰电流不再变化, 而后者 (-0.25 V) 峰则又反而增长, 同时峰电位略有负移, 并于 -0.2 V 附近开始显示两个氧化峰, 其峰电流随扫描周次不断增高. 可以指认, 上述于 -0.5 V 处出现的电流峰, 乃是 deCu 中配体的还原峰, 而在 -0.25 V 处所显示的峰则对应于中心金属离子 Cu 的氧化/还原峰.

图 2 示出恒电位电解 deCu 水溶液的紫外线可见光谱. 如图所见: 电解之前(见图 2 a, b 曲线 1), 其于紫外光区的 270 nm , 280 nm 处分别有两吸收峰, 对应着该配合物配体基团的吸收. 而在可见光区, 于 540 nm , 580 nm 处也相应出现明显的吸收峰.

当电位阶跃至 -0.75 V 后(图 2 a, b 曲线 2~7), 其紫外区的 270 nm 和 280 nm 两处吸收峰分别红移至 300 nm 和 310 nm . 可解释为双核铜配合物因分子氧桥联发生配位, 形成了大偶合体系所致. 且可指认, 与 300 nm 相对应的是共轭羰基发生还原的吸收峰^[8]. 与此同时, 可见光区 540 nm 和 580 nm 两处的吸收峰下降, 并在 440 nm 处出现一新峰, 这对应着电位阶跃时, Cu() 还原的电子跃迁.

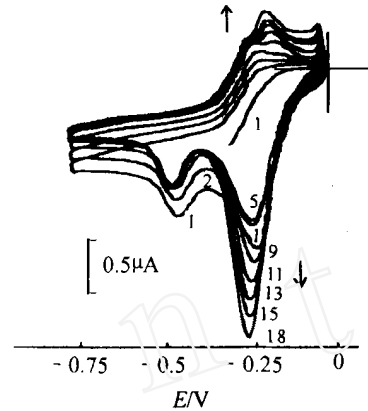


图 1 deCu 配合物 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) 在 PBS 缓冲溶液 (pH = 9) 中于悬汞电极上的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram of the deCu ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) in PBS (pH = 9) at HMDE

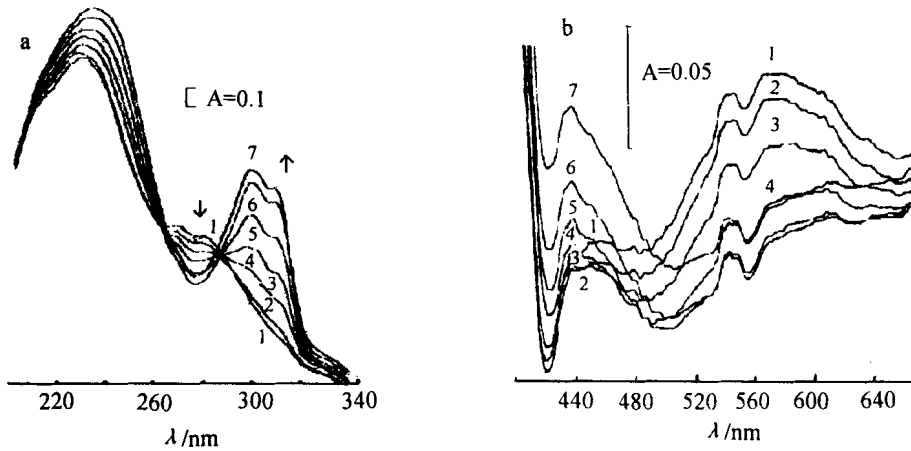


图 2 deCu 配合物 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) 在 PBS 缓冲溶液 (pH=9) 中于 -0.75 V 恒电位电解的紫外 (a) 和可见光 (b) 光谱图

Fig. 2 The ultraviolet (a) and visible light (b) spectroscopy of the deCu ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) in PBS (pH=7) under potential -0.75 V

2.2 平面双核 Cu 配合物修饰膜的电化学性质

图 3 为 deCu/GC 电极在饱和 N_2 的 PBS (pH=7) 缓冲溶液中的循环伏安图. 与空白 GC 电极相比 (图中虚线), 应可推知, 此时的电极上已经形成了修饰膜. 若再对照经 deCu 修饰的和未经修饰的石墨碳电极的扫描电镜图 (图 4), 则可明显看出修饰后的石墨碳电极也确已形成修饰膜, 该修饰膜以片状形式附着在电极表面上.

实验表明, 在 $10 \sim 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内, 图 3 CV 曲线的峰电位 E_p 基本不随扫速 (ν) 而变化; 而峰电流 i_p 则与扫速 $\nu^{1/2}$ 呈良好的线性关系. 由此可知, 在此扫速范围内, 玻璃电极上 deCu 膜的氧化还原过程乃受膜中的电荷扩散控制. 据准可逆公式^[9]可得:

$$E_p - E_{p/2} = \left(\frac{RT}{nF} \right) = 26 \left(\frac{RT}{nF} \right) / n, \text{ 当 } \nu = 0.5 \text{ 时, } n = 2.06, \text{ 即该氧化还原过程转移的电子数为 2.}$$

实验还表明, 上述 deCu 修饰膜的氧化峰电位 E_p 随溶液中 pH 值的增大而负向移动, 两者之间呈现好的线性关系, 即 $E = 0.463 - 0.061\text{pH}$ (图略, $r = 0.9922$), 与文献

[10] $E_p = E + 2.303 \left(\frac{RT}{nF} \right) \lg [H^+]^x$ (x 为质子转移数) 比较可得, 斜率 $= -0.061 = -2.303 \left(\frac{RT}{nF} \right) x$, 当 $n=2$ 时, 求出 $x=2$. 所以, 该修饰膜氧化还原时质子转移数为 2. 综合

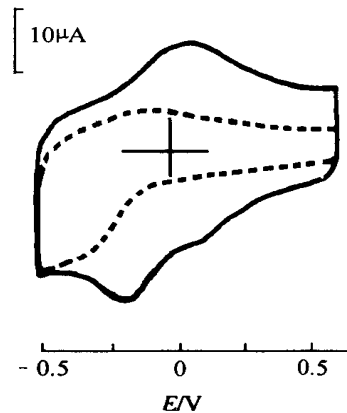


图 3 deCu/GC 修饰电极在饱和 N_2 的 PBS 缓冲溶液 (pH=7) 中循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram of deCu/GC electrode in 0.3 mol L^{-1} PBS (saturated N_2), dashed curve indicates bare electrode, scanning rate $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

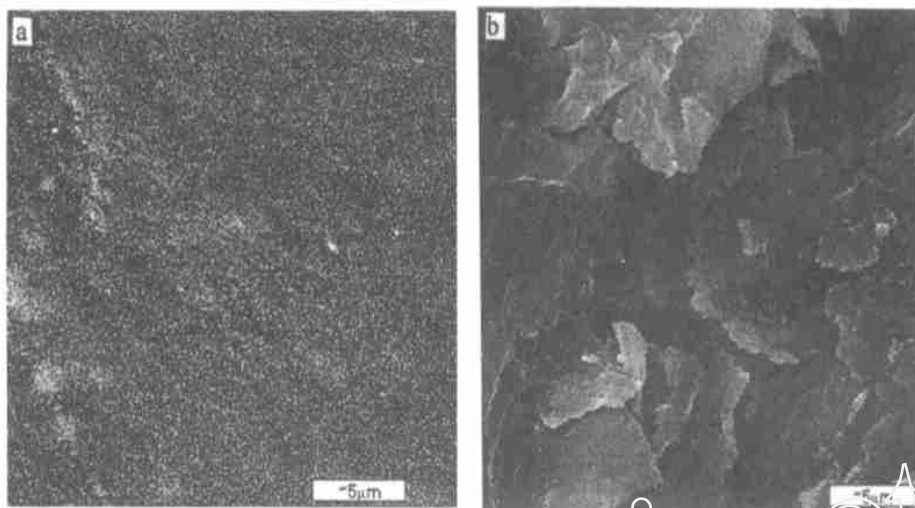


图 4 裸石墨碳电极(a)和 deCu 膜修饰的石墨碳电极(b)的扫描电镜图

Fig. 4 The SEM micrograph of bare graphite carbon electrode (a) and deCu modified electrode (b)

所述,该双核 Cu 配合物修饰电极膜的氧化还原过程为 2 电子 2 质子过程.

2.3 平面双核 Cu 配合物修饰电极对半胱氨酸的电催化氧化

图 5 给出 deCu/GC 电极在半胱氨酸 PBS(pH = 3) 溶液中的循环伏安扫描曲线. 图中,伏安曲线在 0.25 V 处显示一突出的氧化峰,当 RSH 浓度较小时,峰电位接近 0.18 V. 较之空白 GC 电极在 RSH 中的 CV 曲线(图中虚线),峰电位约负移 0.4 V. 由此可见,该修饰膜电极对 RSH 有良好的电催化作用.

在 pH = 3 的缓冲溶液中,扫速 100 ~ 600 mV · s⁻¹ 范围内, RSH 的氧化峰电位随扫速增大而正移,氧化峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 呈直线关系: $i_p = -0.0095 + 0.098 v^{1/2}$ ($r = 0.9995$),说明该催化氧化过程受溶液中 RSH 扩散控制.

固定扫速和 pH 值,在 RSH 浓度 (C) 为 0.05 ~ 0.005 mol · L⁻¹ 范围内, $i_{p,a}$ 与 C 亦呈线性关系(图略),可利用这一线性关系对 RSH 作定量分析.

2.4 平面双核 Cu 配合物修饰电极对 L-色氨酸和 L-脯氨酸的电催化氧化

L-色氨酸, L-脯氨酸等是人体中重要的氨基酸,与其有关

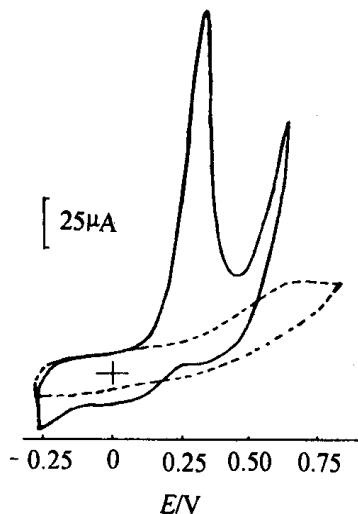


图 5 deCu/GC 修饰电极在半胱氨酸 PBS(pH = 3) 溶液中的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of deCu/GC in 0.04 mol · L⁻¹ RSH and 0.03 mol · L⁻¹ PBS (pH = 3), dashed curve indicates bare electrode

的鉴定分析在生物医药上具有重要意义. 该类氨基酸由于具有较高的氧化电势, 很难被氧化. 本文采用 deCu/ GC 电极分别在含有 L-色氨酸, L-脯氨酸等多种氨基酸的溶液中作 CV 扫描, 结果发现, 该电极对 L-色氨酸, L-脯氨酸均有良好催化效果. 即如图 6 所示, 当氨基酸浓度和溶液 pH 值分别为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 和 3.4 时, 其伏安曲线(图 6a, b 曲线 1)各自出现一个催化氧化峰. 相应的氧化峰电位依次为 $E_p(\text{色}) = 0.85 \text{ V}$, $E_p(\text{脯}) = 0.9 \text{ V}$. 较之未修饰 deCu 的裸玻碳电极, 两者的催化氧化峰电位明显负移, 峰电流大为增加.

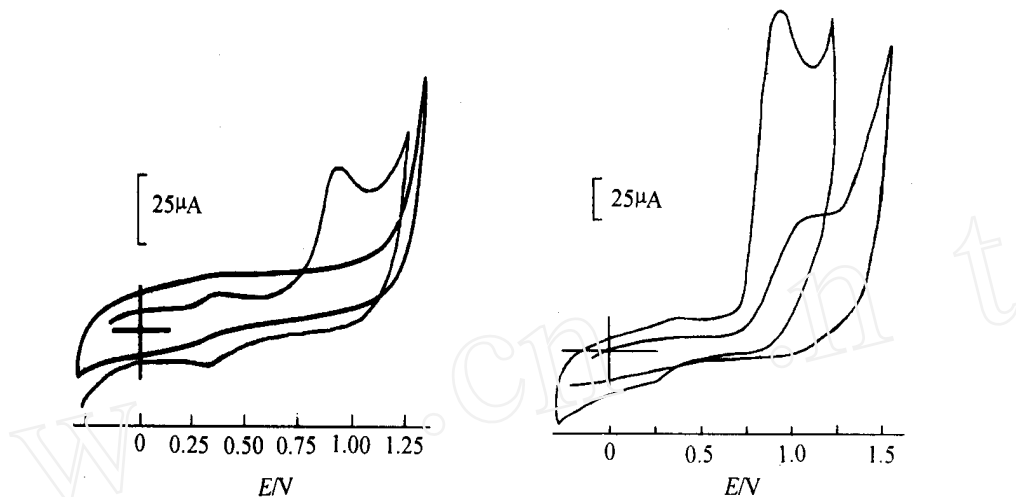


图 6 deCu/ GC 在 L-色氨酸(a)和 L-脯氨酸(b)溶液中的 CV 图

Fig. 6 Cyclic voltammograms in $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ L-Tryptophan (a) and L-Proline (b) (pH = 3.4) at deCu/ GC modified electrode, scanning rate 100 mV s^{-1} , curve 1 indicates bare electrode

3 结 论

平面双核 Cu 配合物分别在 -0.50 V 和 -0.25 V 处出现还原峰, 对应着配体和配合物金属中心的还原反应, 且峰电位受 pH 值的影响. 光谱电化学实验表明: 电位阶跃至 -0.75 V 时, 在 440 nm 处出现 Cu() 向低价铜跃迁的吸收峰, 紫外 270 nm , 280 nm 两处吸收峰红移, 可能是由配合物分子氧桥联发生配位形成大的偶合体系所致. 采用循环伏安法在 deCu 的水溶液中制备该配合物的修饰电极 deCu/ GC, 分别根据峰电位和扫速及峰电流和 pH 的关系, 得知该修饰膜电极的氧化还原反应为 2 电子 2 质子过程. deCu/ GC 对半胱氨酸的氧化有明显的催化作用, 氧化峰电位较之裸 GC 电极约负移 0.4 V . 半胱氨酸浓度在 $0.05 \sim 0.005 \text{ mol L}^{-1}$ 范围内, 其氧化峰电流与浓度呈线性关系. 实验还表明, deCu/ GC 对 L-色氨酸, L-脯氨酸等均有较好的催化氧化效果.

Electrochemistry and Electrocatalysis of a Novel μ -oxamido Copper() Binuclear Complex

GAO Gui-lian , LI Guo-bao , YANG Qiu-xia * , WANG Xue-lin

(School of Chemistry & Environmental Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: In this paper, the cyclic voltammetric and spectroelectrochemical behaviors of μ -oxamido Copper() Binuclear Complex (deCu) in PBS were studied. Cyclic voltammograms of this complex in PBS (pH = 9) exhibited two reductive peaks ($E_{pc1} = -0.25$ V, $E_{pc2} = -0.50$ V) at hanging mercury drop electrode (HMDE), peaks at -0.50 V and -0.25 V corresponded to the reduction of ligand and copper()-complex, respectively. The spectroelectrochemical experiments showed that there was a new absorption band at 440 nm, and the absorption peaks at 270 nm, 280 nm red shifted to 300 nm, 310 nm under potential of -0.75 V. It was meant that the Cu() turned into low valent copper, simultaneously, a new large coupling system occurred. The redox reaction of film was measured two electrons and two protons transition process by cyclic voltammetry. Especially the deCu modified electrode showed a good catalytic ability to cysteine, L-Tryptophan as well as L-Proline.

Key words: Binuclear complex, Electrochemically modified electrode, Electrocatalysis, Cysteine, Amino acid

References:

- [1] Clifford C L, Herman L, Sebastian M M, et al. Rigid, laterally-bridged bis-porphyrin systems[J]. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987, 39:39~40.
- [2] Maxwell J C, Paul L B. A planar binuclear phthalocyanine and its dicobalt derivatives [J]. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, 39:699~701.
- [3] Maxwell J C, Paul L B. An approach to porphyrin-based molecular wires: synthesis of a Bis (porphyrin) tetraone and its conversion to a linearly conjugated tetrakisporphyrin[J]. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 43:1569.
- [4] Nagao K, Herman L, Nevin W A, et al. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, spectroelectrochemistry, langmuir-blodgett film formation and molecular orbital calculations of planar binuclear phthalocyanines[J]. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116:879.
- [5] Nagao K, Yasuhiro H, Tetsuo O. A planar phthalocyaninylphthalocyanine as broad near-infrared absorber[J]. Chemistry Letters, 1994, 1813.
- [6] Zheng Geng-xiu, Zhang Guang-you, Wang Qiu-fen, et al. Synthesis and characterization of novel μ -oxamido copper() binuclear complexes [J]. Synth. React. Inorg.-Orgt. Chem., 1998, 28(7):1 079~1 089.
- [7] Wang xue-lin, Song li-guo, Li guan-bin, et al. Study on reduction of methylene blue by long path-length thin-layer spectroelectrochemistry[J]. Acta Phys.-Chim. Sin. 1993, 9(1):89~93.
- [8] Group of analytical chemistry of school of chemistry, Hangzhou University. Analysis Chemical Handbook (Part) [M]. Beijing: Chemical Industry Press.
- [9] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods[M]. Beijing: Chemical Industry Press. 1988.
- [10] Tian zhao-wu. Electrochemical Researching Methods[M]. Beijing: Science Press, 1985.