

2016-02-29

An Electrochemical Investigation of *p*-sulfophenylazo Calix[4]arene in a Buffer Solution

YANG Xing

CHEN Ping

School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China;
chenping-fs@sohu.com

Recommended Citation

YANG Xing, CHEN Ping. An Electrochemical Investigation of *p*-sulfophenylazo Calix[4]arene in a Buffer Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(1): 37-42.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150604

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss1/4>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150604

Artical ID:1006-3471(2016)01-0037-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(1): 37-42

Http://electrochem.xmu.edu.cn

对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃电化学行为研究

杨星, 陈平*

(辽宁石油化工大学材料化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以杯[4]芳烃和对氨基苯磺酸为原料, 经重氮化-偶联反应合成了对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃, 并使用紫外吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振等技术对其进行表征分析. 首次以 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 为缓冲溶液, 使用循环伏安法研究对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃的电化学行为. 结果表明, 当扫描电位在 $-0.5 \sim 1 \text{ V}$ 时, 有 1 对氧化还原峰, 其中氧化峰电位为 0.302 V , 还原峰电位为 -0.003 V , 且峰电流与峰电位均与扫描速率呈线性关系, 推测该峰的形成受扩散控制影响, 反应为动力学准一级可逆反应. 进一步利用多种电化学手段研究该电极反应, 并求得动力学参数, 反应活化能为 $14.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

关键词: 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃; 循环伏安法; 玻碳电极; 电化学行为

中图分类号: O646

文献标识码: A

在杯芳烃的苯环上引入偶氮基团形成的偶氮杯芳烃兼具杯芳烃和偶氮化合物的优点^[1-4], 偶氮基团的软配位环境及杯芳烃主体的独特形态对过渡金属离子具有色变识别功能, 在离子识别中可以达到肉眼识别的水平, 既能键合阳离子, 又有明显的吸收光谱或荧光谱的变化, 这在传统的光分析及现代的分子识别光学传感中都极为重要^[5-8]. 另外, 偶氮杯芳烃及其衍生物的光化学活性以及可逆的顺式/反式异构化的能力, 使之成为分子开关和数据储存装置的一种很有前景的材料^[9-10].

杯芳烃在电化学分析方面的研究已有一些报道^[11-13], 但偶氮杯芳烃的电化学性质报道较少. 本文通过对氨基苯磺酸的氨基重氮化-偶联反应, 将偶氮基团引入杯芳烃中, 生成对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃, 首次以 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 为缓冲溶液, 研究其在玻碳电极上的电化学行为, 进一步利用多种电化学手段研究该电极反应, 并求得动力学参数.

1 实验

1.1 试剂及仪器

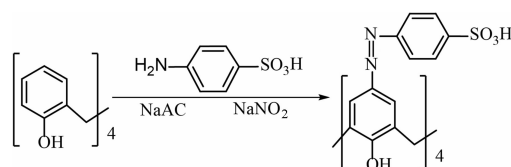
自制脱叔丁基杯[4]芳烃, 对氨基苯磺酸(沈阳市新西试剂厂), 浓盐酸(国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钠(天津市大茂化学试剂厂), 亚硝

酸钠(国药集团化学试剂有限公司), 尿素(沈阳力诚试剂厂), 甲醇(国药集团化学试剂有限公司), N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 国药集团化学试剂有限公司), 乙酸(沈阳市华东试剂厂), 三水合乙酸钠(国药集团化学试剂有限公司), 以上所购试剂均为分析纯.

自制夹套式三电极电解池, 对电极为铂丝, 工作电极为直径 3 mm 的玻碳电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE). LK2000 电化学工作站(天津兰力科化学电子高技术有限公司), BG-01 超声波清洗器(广州市邦洁电子产品有限公司), TU-1900 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), Bruker Avance 500 Hz 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司), Spectrum TMGX 型傅里叶红外光谱仪(Sprkin-Elmer 公司).

1.2 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃的合成与表征

参照文献^[14-15]以杯[4]芳烃和对氨基苯磺酸为原料, 经重氮化-偶联反应合成了对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃, 合成过程如下.



使用紫外吸收光谱、红外吸收光谱以及核磁共振技术对所制备的产物进行表征、分析。

1.3 玻碳电极的预处理

首先,用金相砂纸将玻碳电极逐级抛光,而后在麂皮上依次用 1.0、0.3 μm 的 Al_2O_3 浆继续抛光玻碳电极,用蒸馏水洗净电极表面,并依次用体积比 1:1 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 水溶液、1:1 的 HNO_3 水溶液和蒸馏水超声清洗。选择电位 -1.0 ~ 1.0 V, 在 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中反复进行循环伏安扫描至出现稳定的 CV 曲线。最后记录在含 1×10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液中的循环伏安曲线以测试电极性能,扫描速率为 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围 0.6 ~ -0.1 V。要求电极在实验室条件下所得循环伏安图中的氧化还原峰电位差在 80 mV 以下,并尽可能接近 64 mV 方可使用。

1.4 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃的电化学行为研究

以 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COOH}\text{-}\text{CH}_3\text{COONa}$ ($\text{pH} = 5$) 为缓冲溶液,测试 5×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在玻碳电极上的循环伏安曲线,温度为 25 $^\circ\text{C}$,扫描速率为 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描电位范围为 -0.5 ~ 1 V。保持缓冲溶液和对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃溶液和扫描电位不变,改变扫描速率,测定扫描速率与峰电位的关系,并研究了温度、酸度对反应性能的影响,进一步使用准确度高的常规脉冲伏安法(NPV)测定对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在玻碳电极上的电子转移数等动力学参数。

2 结果与讨论

2.1 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃的合成与表征

产物的紫外吸收光谱(图略)在 202 nm 和 264 nm 处的两个吸收带为苯环的第二和第三吸收谱带,在 364 nm 左右出现的一个比较宽而强的吸收带对应的是偶氮基中的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,与文献报道一致^[14]。

产物的核磁数据:¹H NMR (500 MHz, DMSO); $\delta = 4.429(\text{s}, 4\text{H}, \text{ArCH}_2\text{Ar})$; $\delta = 3.687(\text{s}, 4\text{H}, \text{ArCH}_2\text{Ar})$; $\delta = 7.95\text{-}7.13(\text{m}, 24\text{H}, \text{ArH})$; $\delta = 2.500(\text{s}, \text{DMSO}$ 溶剂峰)。 $\delta = 4.429, \delta = 3.687$ ppm 处的单峰对应的基团是连接苯环的 4 个亚甲基上的氢 (ArCH_2Ar); $\delta = 7.95\text{-}7.13$ ppm 处的峰,对应的基团是苯环上的氢,亚甲基上的氢与苯环上的氢的比为 1:3,与目标产物结构相符。

产物的红外光谱图(图略)中 3434 cm^{-1} 为—OH

伸缩振动峰,2926 cm^{-1} 为— CH_2 的伸缩振动峰,1663 cm^{-1} 为— $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动峰,显示形成偶氮基团,1596 cm^{-1} 为苯骨架振动峰,1191 cm^{-1} 为— SO_3H 伸缩振动峰,说明— $\text{N}=\text{N}$ 已引入分子中。

综上所述,可认为所合成的物质为目标产物。

2.2 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃的循环伏安行为

图 1 为温度 25 $^\circ\text{C}$ 、扫描速率 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、扫描电位范围 -0.5 ~ 1 V 条件下 5×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在 $\text{CH}_3\text{COOH}\text{-}\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲溶液 (0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.0$) 中的循环伏安曲线。由图 1 可知,含有对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃的曲线具有 1 对明显的氧化还原峰,其中氧化峰电位为 0.302 V,还原峰电位为 -0.003 V。由于文献报道的杯[4]芳烃衍生物大都有 1 个对应的氧化峰或还原峰^[11-13],因此推断图中出现的氧化还原峰是由偶氮基团产生的。另外,缓冲溶液在此测量范围内并无氧化还原峰出现,所以在 -0.5 ~ 1.0 V 的扫描范围内缓冲溶液不会对循环伏安测试造成影响^[15]。扫描速率与峰电流的关系结果见图 2。由图 2B 可知, $I_p\text{-}v^{1/2}$ 呈线性关系,说明对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在电极上的反应过程是受扩散过程控制。

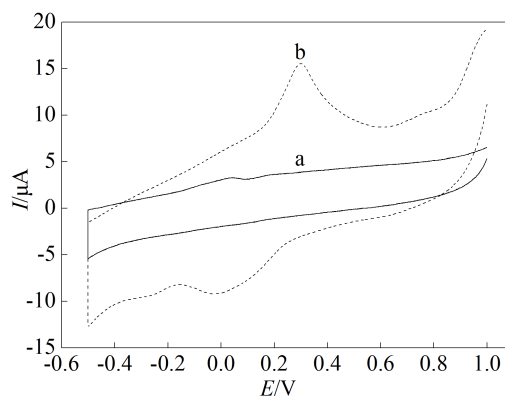


图 1 25 $^\circ\text{C}$ 、扫速 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下 5×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COOH}\text{-}\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲溶液 ($\text{pH} = 5.0$) 中的 CV 图

a. 空白缓冲溶液; b. 含对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃的缓冲溶液

Fig. 1 CV curves of 5×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ *p*-sulfophenylazo calix[4]arene in 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COOH}\text{-}\text{CH}_3\text{COONa}$ buffer solution ($\text{pH} = 5.0$) at 25 $^\circ\text{C}$ and a scan rate of 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

a. Blank buffer; b. Buffer solution containing *p*-sulfophenylazo calix[4]arene

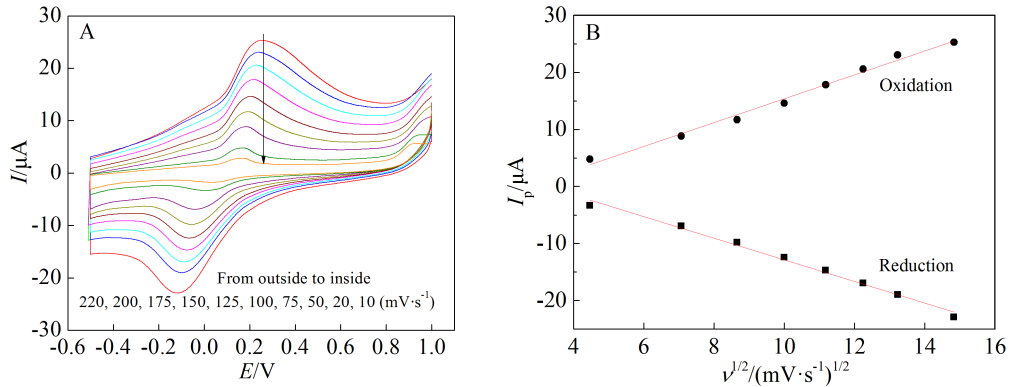


图 2 A. 25 °C 不同扫速下 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲溶液 (pH = 5.0) 中的 CV 图; B. 峰电流与速率的 $I_p-v^{1/2}$ 的关系曲线

Fig. 2 A. CV curves of $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *p*-sulfophenylazo calix[4]arene in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ buffer solution (pH 5.0) at different scan rates and 25 °C; B. The relationship between the peak current I_p and square root of scan rate $v^{1/2}$

2.3 电极过程动力学参数的测定

1) 电子转移数的测定

电子转移数是电极反应的重要参数. 使用准确度最高的常规脉冲伏安法 (NPV) 测定对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在玻碳电极上的电子转移数 (n). 常规脉冲伏安法的波方程为:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} + \ln \frac{I_1 - I}{I}$$

其中, $E_{1/2}$ 代表半峰电位, I_1 是极限电流. 在 $I-E$ 曲线上, 求得 I_1 并取数个 I 值, 由 E 对 $\ln[(I_1 - I)/I]$ 关系曲线的斜率可求得电子转移数, 并由截距求得 $E_{1/2}$. 在固定温度 25 °C 下, 此曲线为一直线, 结果见图 3, 由图 3 可知斜率为 $n = 1.65 (\approx 2)$. 因此, 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在玻碳电极上为双电子转移过程.

目前, 有关杯芳烃及其衍生物的电化学反应

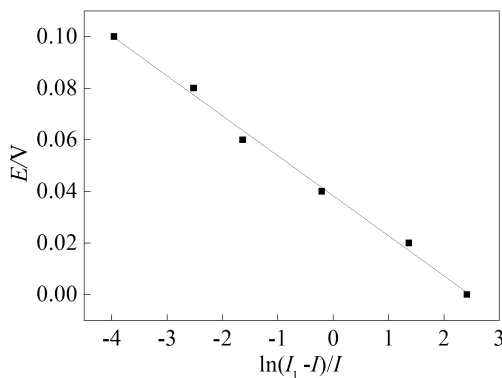


图 3 E 与 $\ln[(I_1 - I)/I]$ 关系曲线

Fig. 3 The relationship of E and $\ln[(I_1 - I)/I]$

过程报道比较少. 有文献报道^[16-17]推测对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在玻碳电极上的电化学行为主要表现为 $-N=N-$ 的氧化还原行为, 以杯芳烃中的 1 个单元为例, 推测电极反应过程如图 4.

2) 电极表面扩散系数的测定

由于对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在玻碳电极上的反应受扩散控制, 因此使用计时电流法 (CA) 考察对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在玻碳电极上的扩散系数 (D). 由 Controll 方程:

$$I(t) = \frac{nFA D_R^{1/2} C_R}{(\pi t)^{1/2}}$$

其中, F 为法拉第常数, n 为电子转移数, C_R 为底物浓度, D_R 为扩散系数, A 为电极表面积, 作电流 (I) 与时间 (t) 的关系曲线如图 5. 由图 5 可见, $I-t^{1/2}$ 只在短时间内呈线性关系, 说明电极过程在较长时间内为扩散过程, 从斜率求得电极表面扩散系数 D 为 $1.45 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

3) 扫描速率对峰电位的影响及电子传递系数的测定

将图 2 中扫描速率、还原峰电位和氧化峰电位数据作图, 示于图 6. 由图 6 可知, 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在电极上还原时, 随扫描速率的增加, 其峰电位减小; 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在电极上氧化时, 随扫描速率的增加, 其峰电位增大, 说明该反应在动力学上是准可逆反应. 在可逆反应中扫描速率与峰电位的关系用公式 $E_p = k + \frac{RT}{\alpha n F} \ln v$

表示. 由图 6 可知, 还原过程的 $k = -0.04681$, 电子

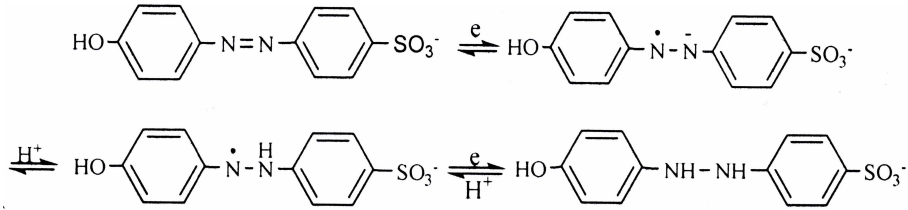


图 4 对磺氨基苯偶氮杯[4]芳烃在玻碳电极上的电极反应过程
 Fig. 4 The reaction processes of sulfophenylazo calix[4]arene on glassy carbon electrode

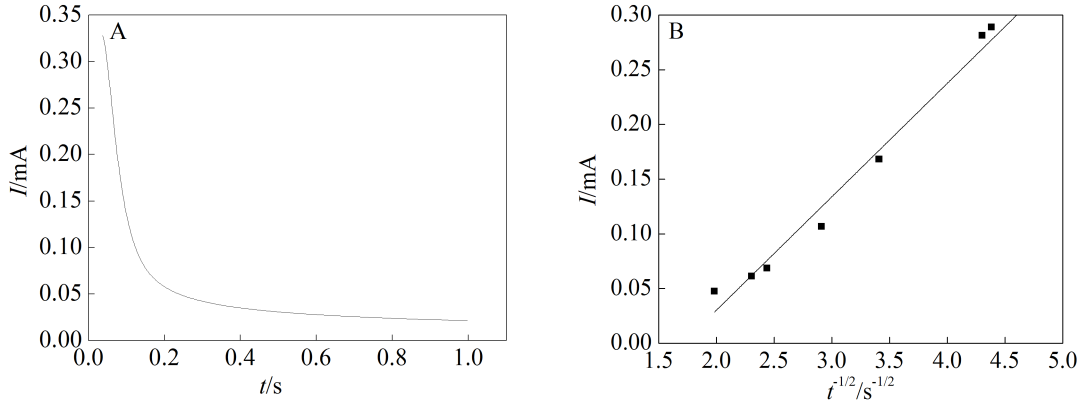


图 5 计时电流 $I-t$ (A) 及 $I-t^{1/2}$ (B) 曲线
 Fig. 5 Chronoamperometric $I-t$ (A) and $I-t^{1/2}$ (B) curves

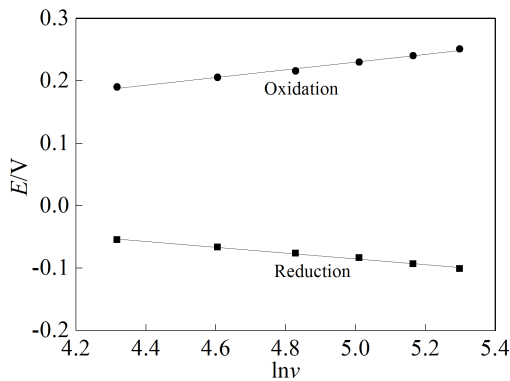


图 6 峰电位与扫描速率对数的关系图
 Fig. 6 Relationship between the peak potential and a logarithm of the scan rate

传递系数 $\alpha = 0.2744$, 氧化过程的 $k = 0.06169$, 电子传递系数 $\alpha = 0.1844$. 由此可见, 电极电位对还原反应的影响程度大于对氧化反应的影响.

4) 温度的影响和反应活化能的测定

如图 7A 所示, 随着温度的升高, 氧化峰电流不断增加, 峰电位向负方向偏移. 这说明温度越高氧化反应越容易进行, 且扩散速率增加. 根据公式

$$i_a = nFAkC_R \text{ 和 } \lg k = \frac{E_\alpha}{2.303RT} + B \text{ 可知, 峰电流 } I_p$$

与反应速率常数 k 成正比, 而 k 与 E_a 也存在关系, 因此 $\lg I_p$ 值与绝对温度的倒数 $1/T$ 成正比. 以峰电流的对数和绝对温度的倒数作图, 可以得到线性相关的直线 ($r = 0.997$), 如图 7B 所示, 根据直线的斜率可求得反应活化能 E_a 为 $14.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5) 酸度的影响

图 8 为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对磺氨基苯偶氮杯[4]芳烃溶液在温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、扫描速率 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、扫描电位范围 $-1.2 \sim 0.8 \text{ V}$ 、不同 pH 值条件下测量的循环伏安曲线. 由图 8 可见, 在一定条件下, 对磺氨基苯偶氮杯[4]芳烃溶液的氧化还原峰电流与电位在 pH 值为 2.6 到近 6 的范围内, 可得到良好的循环伏安曲线, 表明其在偏酸性环境下能够进行电化学氧化还原反应. 当 pH 值 < 6 时, 峰电位 E 随溶液 pH 值增加而降低, 峰电流随 pH 值的升高而升高. 当 pH 值升高到 9.0 时, 氧化还原峰在循环伏安图上消失, 由此可推断其电化学活性随 pH 升高而下降. 由于溶液的 pH 值升高, 没有足够的质子供偶氮基团还原, 所以还原峰消失, 其电化学活性也

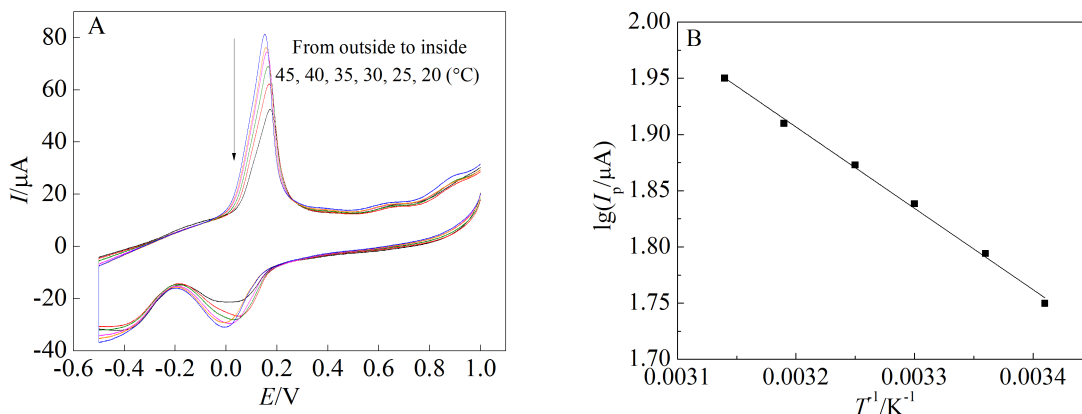


图 7 A. 扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同温度下 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ ($\text{pH} = 5.0$) 溶液中的 CV 图; B. $\lg I_p$ 与 $1/T$ 的关系曲线

Fig. 7 A. CV curves of sulfophenylazo calix[4]arene at different temperatures at a scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; B. Relationship between $\lg I_p$ and $1/T$

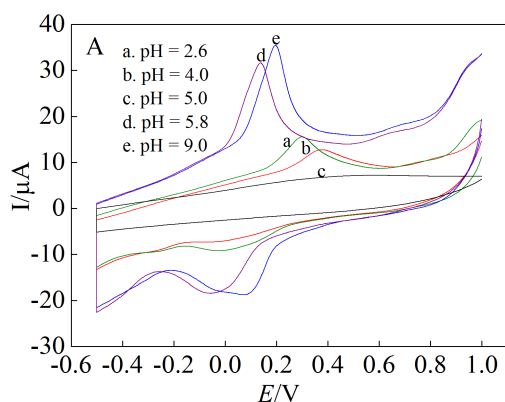


图 8 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下、扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃溶液在不同 pH 值的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 中的 CV 图

Fig. 8 CV curves of sulfophenylazo calix[4]arene at different pH values

随之下降,这也进一步证明了图 4 关于电化学机理的推断,即在氧化还原过程中伴随质子转移,是双电子、双质子反应过程。

3 结论

合成了对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃,首次利用循环伏安法测定对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃进行电化学行为.在玻碳电极上,于 $\text{pH} = 5.0$ 的 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲溶液中,其氧化峰的位置在 0.302 V 左右,还原峰的位置在 -0.003 V 左右,是一个可逆的氧化还原峰,该峰的形成受扩散控制影响,峰电流与峰电位均与扫描速率呈线性关系,并由此得出扩散系数为 $1.45 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,电

子传递系数分别为 $\alpha = 0.2744$ 和 $\alpha = 0.1844$,反应活化能为 $14.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.在一定的温度、扫描速率和浓度下,对磺酸基苯偶氮杯[4]芳烃溶液的氧化峰电流、氧化峰电位随着溶液酸度的变化发生很大的变化。

参考文献 (References):

- [1] Yang C Y, Liu T T, Xu Y M, et al. Fluorescent ion optodes based on calixarene functionalized boron dipyrromethene chromoionophore for simultaneous measurement of multi-electrolytes in biological samples[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 192: 423-428.
- [2] Akceylan E, Yilmaz M. Synthesis of calix[4]arene alkyl amine derivatives as new phase transfer catalysts for esterification reaction[J]. Tetrahedron, 2011, 67(34): 6240-6245.
- [3] Lazzarotto M, Ferreira C I, Castellano E E, et al. Highly constrained guests in complexes of *p*-tert-butyl calix[6]arene dianion: Pentane-1,5-diammonium and choline[J]. Journal of Molecular Structure, 2014, 1067: 88-93.
- [4] Ebdellia R, Dkhila S B, Azibc T, et al. Electrical, optical and morphological properties of a new chromogenic calix[4]arene derivative[J]. Synthetic Metals, 2014, 197: 112-118.
- [5] Benounis M, Jaffrezic N, Mattelet C, et al. High sensitive surface plasmon resonance (SPR) sensor based on modified calix[4]arene self assembled monolayer for cadmium ions detection[J]. Materials Transactions, 2015, 56(4): 539-544.
- [6] Liu Z C(刘智成), Wang H(王红), Yang R(杨睿), et al. Synthesis and application of phosphorous-containing calixarenes and their complexes[J]. Progress Chemistry(化学进展), 2011, 23(8): 1665-1682.

- [7] Özkinali S. Spectroscopic and thermal properties of newly mixed azocalix[4]arene ester derivatives[J]. *Dyes and Pigments*, 2014, 107: 81-89.
- [8] Şener İ, şener N, Erişkin S. Synthesis and absorption spectra of some novel hetaryl tetrakis azo calix[4]arene derivatives[J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 96(1): 256-263.
- [9] Fan P, Wan L, Shang Y, et al. Spectroscopic investigation of the interaction of water-soluble azo calix[4]arenes with bovine serum albumin[J]. *Bioorganic Chemistry*, 2015, 58: 88-95.
- [10] Chawla H M, Gupta T. Novel bis-calix[4]arene based molecular probe for ferric iron through colorimetric, ratiometric, and fluorescence enhancement response[J]. *Tetrahedron Letters*, 2015, 56(6): 793-796.
- [11] Liu L M(刘丽梅), Zhang D L(张岱良), Chen P(陈平). The study of electrochemical properties of sulfonic calix[4]arene[J]. *Journal of Liaoning Shihua University(辽宁石油化工大学学报)*, 2014, 34(3): 1-4.
- [12] Pailleret A, Herzog G, Arrigan D W M. Electrochemical activity of phenolic calixarenes[J]. *Electrochemistry communications*, 2003, 5(1): 68-72.
- [13] Jing A H(景爱华), Zhang S S(张书胜), Ye B X(冶保献). Study on the electrochemistry of sulfonato calix[6]arene at glassy carbon electrode[J]. *Journal of Tianing Normal University(Natural Science Edition)(天津师范大学学报:自然科学版)*, 2003, 23(3): 12-15.
- [14] Zhang Y Z(张亚洲), Liu L M(刘丽梅), Chen P(陈平). Synthesis of water-soluble nitrogen containing calixarene[J]. *Journal of Petrochemical Universities(石油化工高等学校学报)*, 2013, 26(3): 13-17.
- [15] Qiao Q D(乔庆东), Li Q(李琪). Electrochemical behaviors of ferrocene using cyclic voltammetry[J]. *Journal of Liaoning Shihua University(辽宁石油化工大学学报)*, 2014, 34(3): 5-7.
- [16] Liu Z F, Loo B H, Hashimoto K, et al. A novel photoelectrochemical hybrid "one-way" process observed in the a-zobenzene system [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1991, 297(1): 133-144.
- [17] Li Y H(李玉红), Liu H X(刘焕新), Xu B(许兵). The culture of tobacco suspension cells and the isolation of organelles[J]. *Journal of Capital Normal University(Natural Science Edition)(首都师范大学学报:自然科学版)*, 2007, 28(2): 54-57.

An Electrochemical Investigation of *p*-sulfophenylazo Calix[4]arene in a Buffer Solution

YANG Xing, CHEN Ping*

(School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: The *p*-sulfophenylazo calix[4]arene was synthesized through the diazotization-coupling reaction between calix[4]arene and *p*-aminobenzene sulfonic acid. The UV-Vis spectroscopy, Infrared spectroscopy, and nuclear magnetic resonance (NMR) were used to characterize the as-prepared *p*-sulfophenylazo calix[4]arene. The electrochemical behaviors of *p*-sulfophenylazo calix[4]arene were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry using CH₃COOH-CH₃COONa as a buffer solution. The result shows that the *p*-sulfophenylazo calix[4]arene exhibited a pair of redox peaks in a scan potential region of -0.5 ~ 1 V. The oxidation and reduction peak potentials were 0.302 V and -0.003 V, respectively, and changed with the scanning rates. In addition, the electrode reaction was studied by various electrochemical methods, and the kinetic parameters have also been obtained. The activation energy was found to be 14.84 kJ·mol⁻¹.

Key words: sulfophenylazo calix[4]arene; cyclic voltammetry; glassy carbon electrode; electrochemical behavior