

铜胺配合物在甲醇中对氧的催化还原研究^{*}

宋继国, 沈培康

(中山大学理工学院 // 光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了 CuCl_2 和 CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物在 CH_3OH 中的循环伏安行为。实验结果证明: CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物在 CH_3OH 中比较容易形成。而且 CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物的循环伏安曲线比 CuCl_2 增加了一个阴极还原峰, 发现通入不同时间的 Ar 和 O_2 后此阴极还原峰并没有发生改变, 由此判断该峰为与铜胺配合物键合的 O_2 的催化还原峰。在 328 K 下, 向体系添加 1,1'-联-2-萘酚发现该阴极还原峰消失, 进一步证明了 CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物与 O_2 能够配位, 铜胺配合物具有载氧功能, 并且对 O_2 具有催化还原作用。

关键词: 铜胺配合物; 催化还原; 载氧功能

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2004) 05-0038-03

铜胺氧化酶广泛存在于细菌、真菌、植物和哺乳动物中, 这些铜胺氧化酶不但在原核体的新陈代谢过程中起重要作用, 而且与生物体内的信号传导、蛋白质的复制与转移、DNA 和 RNA 的合成及高等有机体的发展紧密相关^[1]。目前, 虽然各种动力学、光谱学及结构与功能相关性的方法已经广泛用于铜胺氧化酶的催化机理研究, 但是铜胺氧化酶中的金属铜离子与 O_2 的键合及催化氧化反应仍然存在争议, 缺乏有力的实验过程直接证明 O_2 是与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子还是同 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子配位及作用^[2,3]。已经有文献报道铜胺配合物可以作为生物体中苯酚氧化酶的模型化合物^[4], 因此, 各种铜胺配合物的合成和性能日益受到广泛关注^[5]。由于酶催化氧化的过程伴随着电子的转移, 因此利用电化学方法 (特别是循环伏安法) 研究铜胺配合物对 O_2 催化还原作用, 为深入了解催化机理能够提供重要的信息。本文研究了 CuCl_2 和 CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物在甲醇中的循环伏安特性, 并对铜胺配合物的催化性质进行了研究。

1 实验与测量

电化学实验在法国 VoltaLab 80 工作站上进行。工作电极为铂线 ($w=99.9\%$, 0.073 cm^2), 辅助电极为铂片 ($w=99.9\%$), 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。所用气体为高纯 Ar 和 O_2 。

CH_3OH 用 0.4 nm 分子筛除水后蒸馏。支持电解质高氯酸四丁基铵 (TBAP) 按文献 [6] 方法合成, 本文所用溶液中 TBAP 的浓度均为 0.1 mol/L 。所有试剂为分析纯。扫描速度为: 100 mV/s 。

2 结果与讨论

图 1 是 0.01 mol/L CuCl_2 及 CuCl_2 /乙醇胺配合物在甲醇中的循环伏安曲线, 虚线 (a) 和实线 (b) 分别对应 CuCl_2 和 CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物。在曲线 (a) 中, 存在 2 对峰电流较大的氧化还原峰。当向 CuCl_2 溶液中加入乙醇胺后, 循环伏安曲线 (b) 较 (a) 发生了显著变化, 还原和氧化峰电流均明显变小, 峰电位也发生了相应变化。这些实验结果表明 $\text{Cu}(\text{II})$ 与乙醇胺在 CH_3OH 溶液中发生了配位作用, 生成了 CuCl_2 /乙醇胺配合物。

图 2 是 0.01 mol/L CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物在不同温度条件下的循环伏安曲线。图中实线代表铜胺配合物在室温下 (297 K) 的循环伏安曲线。如果在 $700\sim0\text{ mV}$ 电位区间内扫描, 则只出现第 1 个氧化峰 ($E_{\text{pa}}=548.5\text{ mV}$), 还原峰不明显, 但是随着温度升高 (图 2 中虚线) 以及加入还原剂 (1,1'-联-2-萘酚, 图 3 中虚线) 后, $\text{Cu}(\text{II})$ 的还原峰变得更明显, 因此第一对氧化还原峰对应于 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ 的氧化还原; 如果在 $700\sim190\text{ mV}$ 电位区间

* 收稿日期: 2004-01-19

基金项目: 广东省重点科学基金资助项目 (A1100401, 2002A1100403, 013024); 国家教育部重点科学基金资助项目 (02151)

作者简介: 宋继国 (1978 年生), 男, 博士; 通讯联系人: 沈培康, E-mail: stdp32@zsu.edu.cn

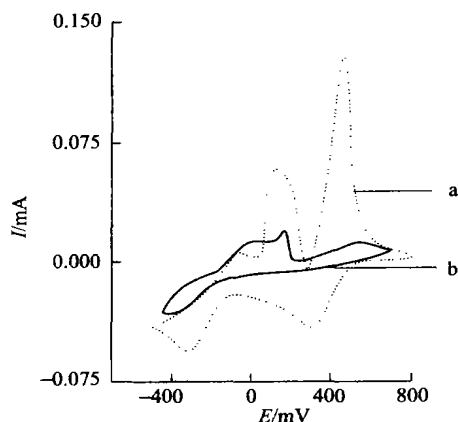


图 1 0.01 mol/L CuCl_2 及 CuCl_2 /乙醇胺配合物在甲醇中的循环伏安曲线

Fig 1 The CV curves of 0.01 mol/L CuCl_2 and CuCl_2 -ethanolamine complex in CH_3OH solution

a: CuCl_2 ; b: CuCl_2 -ethanolamine ($V:V=1:1$);
T: 297 K

内扫描, 仍然只出现 548.5 mV 处的氧化峰; 所以 -400 mV 处的还原峰和电位回扫时的第 1 个氧化峰对应于 $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{I})$ 的氧化还原。从图可见, 在 -125 mV 处出现了 1 个新的还原峰, 用氩气除 O_2 1 h 后, 其峰电流没有明显减小; 分别通入纯 O_2 15、30 和 45 min 后, 其峰电流也没有明显增加。另外, 阴极和阳极的峰电流在 328 K 时都有所增大, 这是因为温度升高后溶剂粘度下降, 电活性物质的扩散速度加快造成的。推测这个新的还原峰可能是 O_2 的催化还原峰。

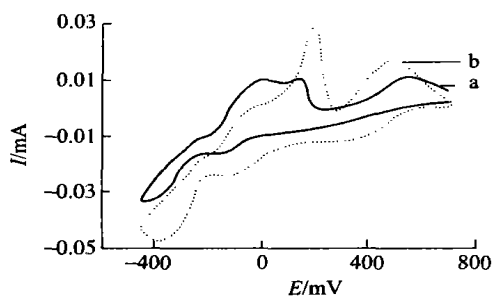


图 2 0.01 mol/L CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物在不同温度条件下的循环伏安曲线

Fig 2 CV curves of 0.01 mol/L CuCl_2 -ethanolamine (1:1) complex
a: 297 K; b: 328 K

为了确定这个新的还原峰是否为 O_2 的催化还原峰, 进行了以下实验。图 3 是 0.01 mol/L CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物+0.02 mol/L 1,1'-联-2-萘酚在不同温度下的循环伏安曲线。从图 3 可

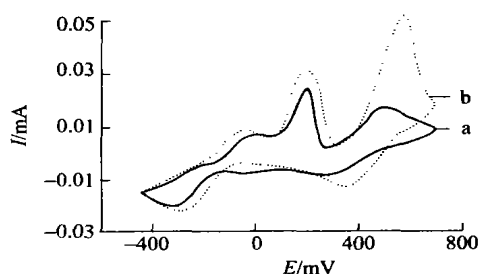


图 3 0.01 mol/L CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合物+1,1'-联-2-萘酚在不同温度下的循环伏安曲线
Fig 3 CV curves of 0.01 mol/L CuCl_2 -ethanolamine (1:1) complex and 1,1'-bi-2-naphthol
a: 297 K; b: 328 K

见, 当温度升高到 328 K 时, -125 mV 处的还原峰消失了, 而在 297 K 时没有消失。结合有机合成实验结果: 铜胺配合物催化氧化 1,1'-联-2-萘酚在 328 K 时 2 h 可以反应完全, 但是在 297 K 时反应很慢, 需要 2 d 才能完成。而且在反应过程中要不断通入 O_2 , 反应才能进行完全, 如果不通入 O_2 , 只有部分 1,1'-联-2-萘酚被氧化。综上所述, -125 mV 处的还原峰就是 CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 键合的 O_2 的催化还原峰。另外, 从图 2 的分析可知, 往溶液中通入高纯 Ar 或 O_2 后, 这个峰的电流没有明显变化, 由此可知, 这部分 O_2 不是溶解在溶液中处于游离状态的, 而是与铜胺配合物结合了, 也就是说, 铜胺配合物具有载氧功能。

加入 1,1'-联-2-萘酚后, 室温下 (297 K) 化学反应进行较慢, 所以 O_2 消耗较慢, O_2 的催化还原峰仍然存在; 当温度升高到 328 K 时, 化学反应过程迅速进行, O_2 被迅速消耗掉, 所以必须不断补充 O_2 , 1,1'-联-2-萘酚才能氧化完全。在电化学性质上则表现为 O_2 的还原峰消失 (图 3 (b))。

比较图 2 和图 3 可知, 加入 1,1'-联-2-萘酚, 铜胺配合物的还原峰电流和峰电位都变化了, 说明铜胺配合物作为模拟酶与底物 (1,1'-联-2-萘酚) 也发生了配位作用。

在甲醇溶液中, O_2 的还原峰电位在 -500 mV 左右; 而在含有 CuCl_2 /乙醇胺配合物的甲醇溶液中, 还原峰电位出现在 -125 mV, 提高了约 375 mV。氧分子中 $\text{O}-\text{O}$ 键的离解能高达 $494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当铜胺配合物吸附了 O_2 后, 通过配位作用活化了氧分子; 同时中心铜离子通过变价 ($\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$) 促进了氧分子的还原。

3 结 论

本文研究了 CuCl_2 /乙醇胺 (体积比为 1:1) 配合

物在 CH₃OH 中不同条件下的电化学性质。图 2 中 -125 mV 处的还原峰是与 CuCl₂/乙醇胺(体积比为 1∶1) 配合物键合的氧分子的电还原峰, 因此 CuCl₂/乙醇胺(体积比为 1∶1) 配合物具有载氧功能, 可以催化 O₂ 的电还原。实验结果还表明铜胺配合物不但能够载氧, 而且作为模拟酶同时能够与底物(1, 1'-联-2-萘酚) 发生配位作用。

参考文献:

[1] LI R B, KLINMAN J P, MATHEWS F S. Copper amine oxidase from *Hansenula polymorpha*: the crystal structure determined at 2.4 Å resolution reveals the active conformation[J]. Structure, 1998, 6 (3): 293—307.
[2] DOOLEY D M, MCGUIRL M A, BROWN D E, et al. A Cu

(I) -semiquinone state in substrate-reduced amine oxidase [J]. Nature, 1991, 349: 262—264.
[3] DAWKES H C, PHILLIPS S E V. Copper amine oxidase: cunning cofactor and controversial copper [J]. Current Opinion in Structural Biology, 2001, 11(6): 666—673.
[4] TAN D M, LI H H, WANG B, et al. A novel domino reaction of 1, 1'-bi-2-naphthol catalyzed by copper (II) -amine complexes[J]. Chinese J Chem, 2001, 19(1): 91—96.
[5] SHINOBU I, YASUJI H, SHUNICHI F. Reaction of Cu(I) complexes bearing a phenol group in the ligand with O₂[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 194—195: 453—461.
[6] 宋继国, 宋化灿, 谭端明, 等. Cu(II) -胺配合物催化 1, 1'-联-2-萘酚氧化的循环伏安法研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2002, 41(6): 117—119.

Catalytic Reduction of Oxygen in CH₃OH Solution of Copper (II) -amine Complexes

SONG Ji guo, SHEN Pei kang

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies //

School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The electrochemical behaviors of copper (II) -amine complexes were studied in this paper. The experimental results showed that CuCl₂/ethanolamine (1∶1) complex is easily synthesized. By comparing CV curves of CuCl₂/ethanolamine (1∶1) complex with that of CuCl₂, it is observed that a new cathodic peak at -125 mV in the CV curves of CuCl₂/ethanolamine (1∶1) complex in CH₃OH solution. When argon and O₂ were bubbled into the CH₃OH solution for different time, it was found that the new cathodic peak had little change and it is proposed that the new cathodic peak corresponds to the catalytic reduction of O₂. However, the reductive peak of O₂ disappeared after the reactive substrate 1, 1'-bi-2-naphthol was added into the solution. All experimental results showed that CuCl₂/ethanolamine (1∶1) complex has dioxygen affinity and can catalyze the reduction of O₂.

Key words: copper (II) -amine complexes; catalytic reduction; dioxygen affinity

(上接第 37 页)

Intermittent Control and Synchronization of the Henon Map Chaotic Systems

GONG Li hua

(Department of Physics, Daxian Teachers College, Dazhou, Sichuan, 635000, China)

Abstract: Based on associated coupling method of the Henon map chaotic systems with different parameters the intermittent control synchronization is studied. A satisfactory result of chaos synchronization is obtained at very low cost of control in the case of appropriate intermittent control period and associated coupling coefficient. The simulation results illustrate its effectiveness.

Key words: Henon map; chaotic system; intermittent control; chaotic synchronization