

具有长侧碳链的苯醌类化合物在 LB 膜上的电化学行为*

谭 俊 孙 韵 赵新生

(北京大学化学系, 北京 100871)

邹永德¹ 林位株¹ 古练权²

(中山大学¹ 物理系, ² 化学系, 广州 510275)

黄岩谊 黄春辉

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

摘要 用 LB 膜技术将含有长侧碳链的泛醌或质体醌类似物转移到导电玻璃上, 用循环伏安法研究了它们的电化学行为. 发现醌环上的取代基对其电化学行为有明显影响, 提出了泛醌类似物和质体醌类似物在 LB 膜上的具体电化学过程.

关键词: LB 膜, 循环伏安法, 质体醌, 泛醌

具有长侧碳链结构的苯醌类化合物广泛存在于自然界中, 并具有重要的生物功能. 例如, 存在于线粒体膜上的泛醌和叶绿体膜上的质体醌分别是动物线粒体呼吸链和植物叶绿体光合作用链中非常重要的非蛋白电子载体, 在氧化还原酶之间起着传递电子和质子的重要作用. 虽然人们对天然泛醌模拟生物膜体系进行了一些研究, 但由于泛醌本身的成膜性不理想, 一般是将它与其它成膜物质形成组装膜来研究. 例如与 $C_{18}H_{37}SH/C_{18}H_{37}OH$ 所形成的 LB 膜^[1], 与硫醇形成的自组装膜^[2], 以及采用 LB 技术和自组装膜技术结合的方法所形成的双层膜^[3,4]. 所有这些研究都表明在碱性条件下, 醌呈现可逆的双电子氧化还原过程, 但在双层膜体系中, 存在醌分子在成膜物质中的横向扩散. 为更好地了解醌环上的取代基对泛醌和质体醌的氧化还原性质的影响, 我们合成了一系列成膜性能较好的泛醌和质体醌的类似物, 运用 LB 技术将其转移到导电玻璃上, 并用循环伏安法进行了电化学研究.

1 实验部分

1.1 实验材料

醋酸和氯化钾为分析纯 (北京双环化学试剂厂), 氢氧化钠为分析纯 (北京求星化工试剂厂), 花生酸为生化试剂 (Sigma 公司).

所有供实验用的具有长侧链结构的苯醌类化合物按文献^[5-8]方法合成, 分别简记为 Q_nC_n 和 PQ_nC_n . 其分子结构如图 1 所示. 所用的高纯水是由二次去离子水经 EASY pure RT 超纯水

1997-08-18 收到初稿, 1997-10-06 收到修改稿. 联系人: 赵新生. * 国家自然科学基金资助项目

系统 (Barnster Co. USA) 处理制得。

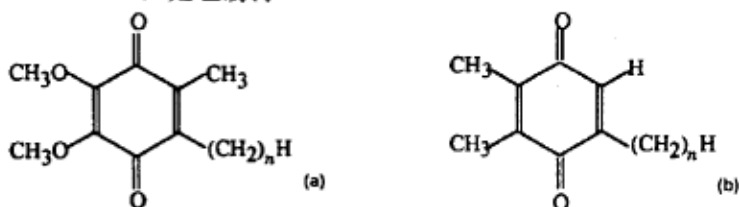


图 1 具有长侧链结构的苯醌类化合物的分子结构式

Fig.1 The structural formulas of two kinds of benzoquinone compounds with long chain

(a) Q_0C_n and (b) PQ_0C_n , $n=17, 19$

1.2 LB 膜的制备

称取适量的具有长侧链结构的苯醌类化合物溶于氯仿中, 使其浓度在 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 左右, 铺展时将溶液用微量进样器小心地滴加在亚相 (亚相的组成为高纯水) 表面, 待溶剂挥发完毕后 (约 20 分钟), 进行压缩, 压缩速度为 $40 \text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$, 同时记录下表面压随面积变化的等温线 (π -A 曲线)。在一定的恒压 ($30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) 和提拉速度 ($3 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) 下将亚相表面的单分子层转移到预处理过的基片上, 形成单层的 LB 膜, 转移比约为 1。

LB 膜的制备是在 NIMA Langmuir-Blodgett 622 型系统上完成的, π -A 曲线可同时由计算机记录, 为控制亚相温度, 使用了 HAAKE 恒温系统 (Mess-Technik GmbH a. Co., 德国), 包括 DCI 温度控制单元和 K15 超级恒温槽, 工作温度为 25°C 。

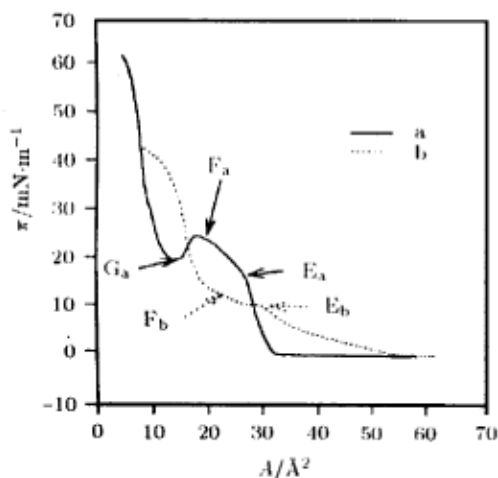


图 2 PQ_0C_{19} 和 Q_0C_{19} 的 π -A 曲线

Fig.2 The π -A isotherms of (a) Q_0C_{19} and (b) PQ_0C_{19}

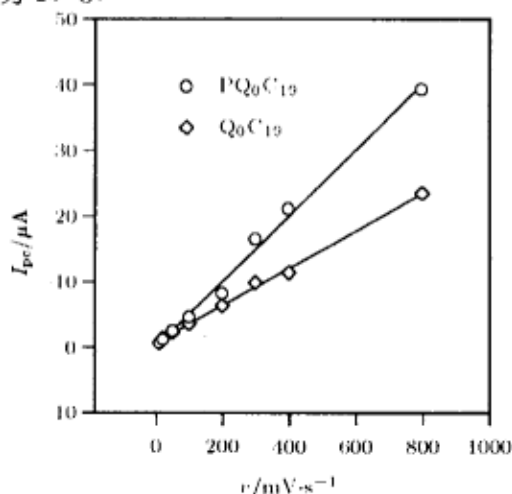


图 3 Q_0C_{19} 和 PQ_0C_{19} 的阴极峰电流与扫描速度的关系图

Fig.3 The dependence of cathodic peak current of Q_0C_{19} and PQ_0C_{19} on the potential scan rates, $\text{pH}=3.02$

1.3 电化学测试

所有的电化学测试均在三电极工作池中进行, LB 膜修饰的 SnO_2 导电玻璃为工作电极, 其表面积约为 0.3 cm^2 , 铂电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 电化学信号的输出和接收都

是在 JI-100 型多功能弱电分析仪上完成的, 电解质溶液为醋酸和氢氧化钠配制的缓冲溶液, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 为支持电解质, 每次作循环伏安测试前通入高纯氮气 10-15 分钟以除去溶液中溶解的氧气, 实验在室温下进行。

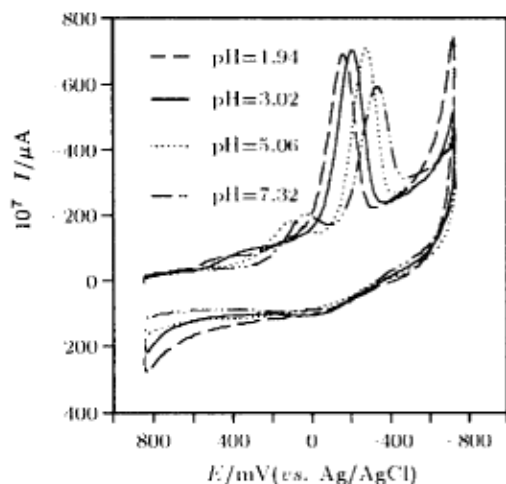


图 4 不同 pH 值条件下 Q_0C_{17} 的循环伏安图
Fig.4 The cyclic voltammograms of Q_0C_{17}
under different pH conditions
scan rate= $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

2 结果和讨论

2.1 Q_0C_{19} 和 PQ_0C_{19} 的成膜性能比较

PQ_0C_{19} 和 Q_0C_{19} 的 $\pi-A$ 曲线分别如图 2 的 (a) 和 (b) 所示, 由图中可以看出, 二种化合物的 $\pi-A$ 曲线有一定的相似性, 两条曲线均有两个拐点, E 和 F 点, 可以认为它们是由醌环取向的变化引起的, 即 E 到 F 的过程可能为醌环由平行于水面变化为垂直于水面的过程. 由于 PQ_0C_{19} 的极性的醌环部分只有两个羰基氧, 亲水能力较差, 在继续压缩过程中, 分子间可产生部分上下交错, 部分分子的头基开始脱离水面, 因而导致分子的表面压的减小. 从 F 点到 G 点, 可以认为是这种交错进行的主要区域. 由于 Q_0C_{19} 的醌环的亲水性比 PQ_0C_{19} 强, 头基很难脱离水面, 分子间不容易产生上下交错, 所以 G 点不明显。

2.2 各种因素对具有长侧碳链结构苯醌类化合物在 LB 膜上的电化学行为的影响

2.2.1 扫描速度对峰电流的影响

对于一个表面吸附的电化学反应, 如果氧化还原峰高与扫描速度成正比, 即 $I_p \propto v$, 那么该电化学过程是受界面电子传递的步骤所控制; 若氧化还原峰高与扫描速度的平方根成正比, 即 $I_p \propto v^{1/2}$, 则该电化学过程是受扩散步骤所控制 [9]. 图 3 为 $\text{pH}=3.02$ 的条件下 Q_0C_{17} 和 Q_0C_{19} 的还原峰电流与扫描速度的关系图, 从图中可以看出, 这两种化合物的峰电流值与扫描速度的线性关系都比较好, 因此可认为它们的电化学过程主要受界面电子传递所控制。

2.2.2 pH 值对长侧碳链 Q_0C_n 型化合物的峰电位的影响

图 4 为不同 pH 值下的 Q_0C_{17} 的 LB 膜的循环伏安图, 从图中可以发现 Q_0C_{17} 的氧化峰不明显, 可能的原因是氧化过程非常慢, 氧化峰很平以至于不能与基线分开, 也有可能实际的氧化过程是一个非电化学过程, 即还原态醌通过其它的途径回到氧化态. 除此还可以看出, Q_0C_{17} 的还原峰电位与 pH 值有关, 随着 pH 值的增大, 还原峰电位向负方向移动, 说明该反应是有质子参加的电化学过程. 有质子参加的电极反应的能斯特方程为:

$$E_c^0 = E^0 + \frac{0.059m}{n} \log[\text{H}^+]$$

E^0 为标准电势值, E_c^0 为在一定 pH 值下的表观标准电势, m 为参加反应的质子数, n 为参加反应的电子数, E_c^0 与 pH 之间存在着线性关系, 并且从其斜率可以推断出 m 与 n 的比值. 由于在实验中只观察到了还原峰, 而没有氧化峰, 我们无法确定其 E_c^0 值, 只能对 E_{pc} 与 pH 的关系进行考察, 并假定 E_c^0 与 pH 的关系中的斜率与 E_{pc} 随 pH 变化的斜率相差不大, 即在一定的扫描速度下, 以上线性关系不变, 只是截距不同. 再根据其它条件, 可以确定 m 与 n 的具体数值。

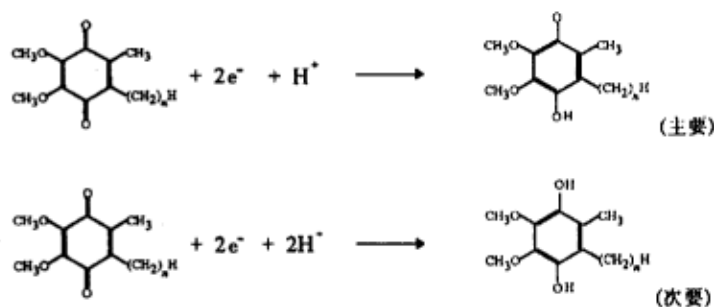
表 1 列出了在不同扫描速度下, Q_0C_{17} 和 Q_0C_{19} 的还原峰电位 E_{pc} 随 pH 值变化的斜率值.

表 1 不同扫描速度下 Q_0C_n 型化合物的还原峰电位 E_{pc} 随 pH 值变化的斜率值

Table 1 Slope of cathodic peak potentials E_{pc} vs pH values at different scan rate

scan rate ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	100	200	300	400
slope of Q_0C_{17} (mV)	-34.7	-31.6	-33.9	33.3
slope of Q_0C_{19} (mV)	-40.8	-39.1	-38.4	-37.5

从表 1 可以看出, Q_0C_n 型化合物在所研究的 pH 值范围内, 还原峰电位 E_{pc} 随 pH 值变化的斜率值基本上不随扫描速度变化, 说明其电化学过程是非质子传递控制的过程. Q_0C_{17} 的斜率平均值为 -33.4 mV , Q_0C_{19} 的为 -39.3 mV . 由斜率 $= -59(m/n) \text{ mV}$, 可分别得到 Q_0C_{17} 的 m/n 值为 0.57, Q_0C_{19} 的 m/n 值为 0.67, 两个值都比较接近 $1/2$, 由于醌类物质的半醌态在水溶液中非常不稳定, 因此我们推测 Q_0C_n 型化合物在 LB 膜上的电化学过程主要为单个质子两个电子的过程, 两个质子两个电子的过程则是次要过程. 其反应方程式如下:



由于 Q_0C_n 型化合物的醌环部分极性较大, 经过亲水处理的导电玻璃与之结合比较紧密, 并且 4 位上的羰基比较靠近导电玻璃, 相对来说, 更加难以质子化, 所以我们认为还原产物的苯环上的 1 位为羟基, 4 位为氧负离子自由基.

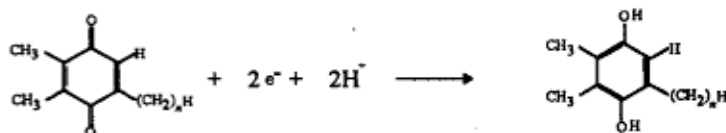
表 2 列出了在不同扫描速度下, PQ_0C_{17} 和 PQ_0C_{19} 的还原峰电位 E_{pc} 随 pH 值变化的斜率值.

表 2 不同扫描速度下 PQ_0C_n 型化合物的还原峰电位 E_{pc} 随 pH 值变化的斜率值

Table 2 Slope of cathodic peak potentials E_{pc} vs pH values at different scan rate

scan rate ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	100	200	300	400
slope of PQ_0C_{17} (mV)	-64.4	-56.1	57.3	-56.6
slope of PQ_0C_{19} (mV)	-59.8	-62.3	58.7	-57.9

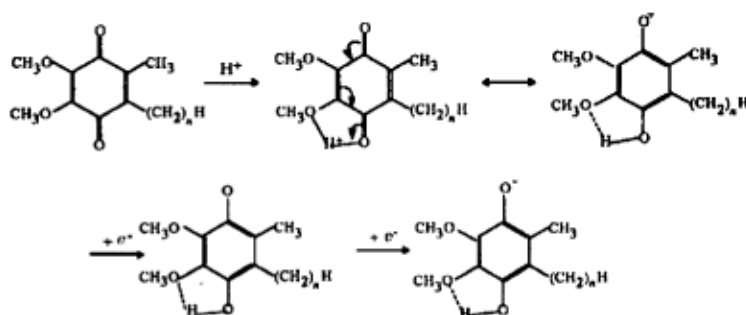
从表 2 可以看出, PQ_0C_n 型化合物在所研究的 pH 值范围内, 还原峰电位 E_{pc} 随 pH 值变化的斜率值基本上不随扫描速度变化, 说明其电化学过程也是非质子传递控制的过程. PQ_0C_{17} 的 m/n 值为 0.99, PQ_0C_{19} 的 m/n 值为 1.01, 几乎都等于 1. 我们认为 PQ_0C_n 在 LB 膜上的电化学过程主要为两电子两质子的过程:



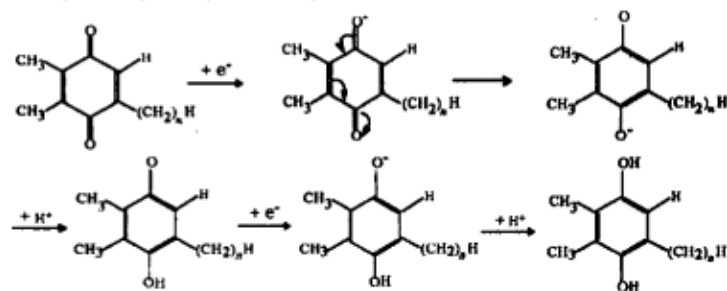
将 Q_0C_n 型化合物与 PQ_0C_n 型化合物进行比较,可以看出,前者主要为单个质子两个电子的过程,后者为两个质子两个电子的过程,我们认为这与醌环的结构有关, Q_0C_n 醌环极性较大,与基片的结合比较紧密,导致 4 位上羰基的质子化比较困难,其电化学过程主要为单个质子两个电子的过程;而 PQ_0C_n 的醌环部分极性较小,并且碳链比较长,与基片的结合不够紧密,使得 4 位上的羰基也比较容易质子化,其电化学过程主要为两个质子两个电子的过程.

3 结论

结合以上实验结果,我们提出了具有长侧碳链结构的苯醌类化合物在 LB 膜上的具体电化学过程.对于 Q_0C_n 型化合物,其具体过程如下:



对于 PQ_0C_n 型化合物,其具体过程如下:



由于这两种化合物的电化学过程都是非质子传递控制的过程,并且半醌态都很不稳定,所以它们的决速步都是第一步得电子的过程.

对比这两个过程, Q_0C_n 型化合物的第一步为得质子的过程,是因为 Q_0C_n 型化合物中的两个甲氧基位于羰基的邻位,可通过氢键作用结合一个质子,使得醌环上的电子云密度降低,还原比较容易,并使 Q_0C_n 型化合物的还原电位比 PQ_0C_n 型化合物的正.考虑到空间位阻的影响,氢键不是通过直线进行作用,而是有一定的弯曲.

综上所述,具有长侧碳链结构的苯醌类化合物在 LB 膜上的电化学行为受多种因素的影响,但醌环结构是主要影响因素,泛醌类似物和质体醌类似物的具体电化学过程是不一致的.

参 考 文 献

- 1 Bilwicz R, Majda M. *Langmuir*, **1991**, *7*:2794
- 2 Takehara K, Takemura H, Ide Y, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *308*:345
- 3 Laval J M, Majda M. *Thin Solid Films*, **1994**, *244*:836
- 4 Torchut E, Bourdillon C, Laval J M. *Biosensors & Bioelectronics*, **1994**, *9*:719
- 5 Gu Lianquan (古练权), Xu Jianxing (徐建兴). *Youji Huaxue (有机化学)*, **1984**, *4*:413
- 6 Gu Lianquan (古练权), Liu Hanben (刘汉本), Zhang Jingling (张景龄). *Youji Huaxue (有机化学)*, **1986**, *6*:463
- 7 Gu Lianquan (古练权), Xiao Yan (肖燕), Hu Hanbin (胡汉斌), et al. *Youji Huaxue (有机化学)*, **1991**, *11*:181
- 8 Liu B, Gu L, Zhang J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1991**, *110*:104
- 9 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods*. New York: Wiley, 1984

Electrochemical Behavior of the Benzoquinone Compounds with Long Alkyl Side Chain on LB Film*

Tan Jun Sun Yun Zhao Xinsheng

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Zou Yongde¹ Lin Weizhu¹ Gu Lianquan²

(¹Department of Physics, ²Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Huang Yanyi Huang Chunhui

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Several ubiquinone, plastquinone analogs with long alkyl side chain were studied on the Langmuir-Blodgett (LB) film formed on the indium tin oxide glass by cyclic voltammetry. Their electrochemical action were affected by the structures of quinone ring. The different mechanism of electrochemical reaction of the ubiquinone and plastquinone analogs on the LB film were proposed.

Keywords: Langmuir-Blodgett film, Cyclic voltammetry, Plastquinone, Ubiquinone

Received 1997-08-18, revised 1997-10-06. Correspondent: Zhao Xinsheng. * The Projects Supported by NSFC