

DOI: 10.13208/j.electrochem.180401

Artical ID:1006-3471(2019)06-0651-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 651-659[Http://electrochem.xmu.edu.cn](http://electrochem.xmu.edu.cn)

# 金电极上偶氮腺嘌呤的电化学行为研究

李明雪, 史杭, 刘佳, 张檬, 周剑章, 吴德印\*, 田中群

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 本文研究了光滑金电极上偶氮腺嘌呤的电化学特性, 并确定了相关动力学参数. 在含偶氮腺嘌呤的  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸盐缓冲液(PBS,  $\text{pH} = 4.0 \sim 10.0$ )中, 发现其循环伏安图上出现一对氧化还原峰. 基于对扫速和伏安峰值电位的分析, 结果表明这是一个由吸附控制的可逆偶氮腺嘌呤氧化还原电化学过程. 当  $\text{pH}$  值从低到高改变时, 氧化还原峰值向负电位移动, 证实  $\text{H}^+$  参与了该反应. 通过进一步实验数据分析和电极表面吸附量计算, 发现该反应为分步进行的两电子两质子反应. 最后, 通过快速循环伏安扫描方法确定了电化学过程的表现传递系数  $\alpha$  和表现速率常数  $k_s$ .

**关键词:** 偶氮腺嘌呤; 表面吸附量; 循环伏安法; 金电极; 电极动力学

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

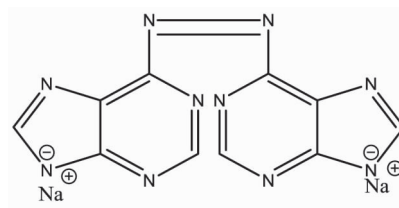
偶氮类化合物结构复杂, 品种繁多, 因其在可见光波段有吸收, 在染料和医疗领域有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>. 偶氮腺嘌呤(Azopurine)是一种芳香偶氮类化合物, 前人的研究表明其具有药物活性, 可以作为抗肿瘤和免疫类相关药物<sup>[5-6]</sup>. 尽管一些偶氮类化合物的电化学已有报道<sup>[7-10]</sup>, 但尚未见有关偶氮腺嘌呤的化学活性的研究. 对于氧化还原物种, 通过合理设计实验, 电化学伏安法可以测量氧化还原过程的热力学和动力学量, 从而为偶氮基团氧化还原过程提供化学反应信息<sup>[2,4,7]</sup>. 为此, 作者以偶氮腺嘌呤为氧化还原活性物种, 开展了电化学伏安研究, 探索其化学活性和反应动力学参数.

为研究偶氮腺嘌呤分子的电化学行为, 作者对它进行常规循环伏安测定, 探究该分子在惰性金电极表面的电化学反应过程. 实验表明在光滑金电极上, 偶氮腺嘌呤呈现可逆性良好的氧化还原峰, 而且并未出现单独的前波或后波, 因此作者认为这是一个弱吸附的可逆过程, 并且具有 Langmuir 型吸附特征<sup>[15-16]</sup>. 由于快速扫描循环伏安法适合研究电极表面电子转移过程<sup>[17-21]</sup>, 作者利用此方法进一步研究了偶氮腺嘌呤氧化还原动力学过程, 获得了相关动力学参数.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

实验循环伏安测定采用 CHI660D 电化学工作站(上海辰华), 电解池为单室电解池的三电极体系, 即以经抛光处理的  $2 \text{ mm}$  直径的棒状金(Au)为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,  $\Phi = 0.5 \text{ mm}$  的铂丝为对电极. 实验中所用偶氮腺嘌呤是根据文献方法以 6-氯嘌呤作为反应物合成<sup>[22-23]</sup>, 并采用质谱、红外、紫外和核磁氢谱的方法对产物进行表征, 证明确实合成了目标产物<sup>[24]</sup>. 其余药品均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司. 合成偶氮腺嘌呤钠盐的结构如下:



### 1.2 溶液配制

称取适量偶氮腺嘌呤钠盐, 用超纯水溶解配成  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液. 实验时取  $0.5 \text{ mL}$  偶氮腺嘌呤溶液与  $6.5 \text{ mL}$  PBS 缓冲液, 充分混合均匀, 作为

收稿日期: 2018-04-01, 修订日期: 2018-05-09 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2189023, E-mail: dywu@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21533006, No. 21621091, No. 21773197)和福建省创新人才资助

储备液备用. 浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 PBS; 分别称取分析纯的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  适量, 以超纯水溶解并定容. 配制缓冲液时取合适体积, 以 pH 计校正并测定 pH 值. 实验用水为 Millipore Milli-Q 型仪器制得超纯水, 电阻率为  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ .

### 1.3 电极和电解池预处理

单室玻璃电解池在新配的温热的食人鱼洗液(浓硫酸和双氧水体积比 3:1)中浸泡 30 min 以上, 用超纯水冲洗 3 至 4 遍, 浸泡在超纯水中待用. 分别用  $1 \mu\text{m}$  和  $0.05 \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光粉将金电极抛光至镜面光亮, 用超纯水超声清洗 3 次, 每次 5 分钟, 得到平整光亮的金电极, 封存在超纯水中待用.

电化学测试前向电解池中通入氮气 30 min 以除去体系中的氧气. 所有电化学测试均在常温常压下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 常规扫速下偶氮腺嘌呤的循环伏安行为

图 1 为在  $0.60 \sim -0.10 \text{ V}$  电位区间内, 扫速  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 以  $\text{pH} = 4.0, 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS 的溶液为支持电解质溶液, 对偶氮腺嘌呤溶液进行金电极上的循环伏安研究. 从图中可以看到, 在该电位区间内有一对对称的氧化还原峰, 还原峰电位  $E_{\text{pa}} = 0.244 \text{ V}$ , 氧化峰电位  $E_{\text{pc}} = 0.266 \text{ V}$ , 峰电位之差为  $22 \text{ mV}$ , 氧化峰电流  $i_{\text{pc}} 2.17 \mu\text{A}$ , 还原峰电流  $i_{\text{pa}} -2.05 \mu\text{A}$ ,  $i_{\text{pc}}$  与  $i_{\text{pa}}$  之比近似为 1:1, 表现为典型的可逆电极反应过程. 该结果记为实验组. 另取一用相同方

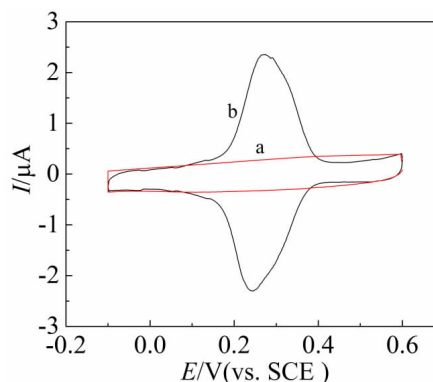


图 1  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  偶氮腺嘌呤在  $\text{pH} = 4.0, 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS 中的循环伏安图, 扫速  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$   
a. 空白对照组; b. 含偶氮腺嘌呤的实验组

Fig. 1 CV curves of  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  azopurine at  $\text{pH} = 4.0$  in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS with scan rate of  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

a. Control group; b. Experimental group with azopurine

式处理过的光滑金电极, 不改变扫速、温度、pH 值等其它实验条件, 仅在没有偶氮腺嘌呤的 PBS 缓冲溶液中做循环伏安测试, 发现并没有氧化还原峰的出现, 这一实验结果记为对照组. 因此, 上述实验表明氧化还原峰是由偶氮腺嘌呤产生的.

在保持其它条件不变的情况下, 仅在  $0.05 \sim 0.30 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  范围内改变扫速, 如图 2A 所示, 发现随着扫速的增加, 循环伏安曲线上氧化还原的峰电流  $i_p$  增大, 其氧化还原峰电位  $E_{\text{pc}}$  基本不随扫速发生改变. 基于此现象, 作者推断这是一个近似于完

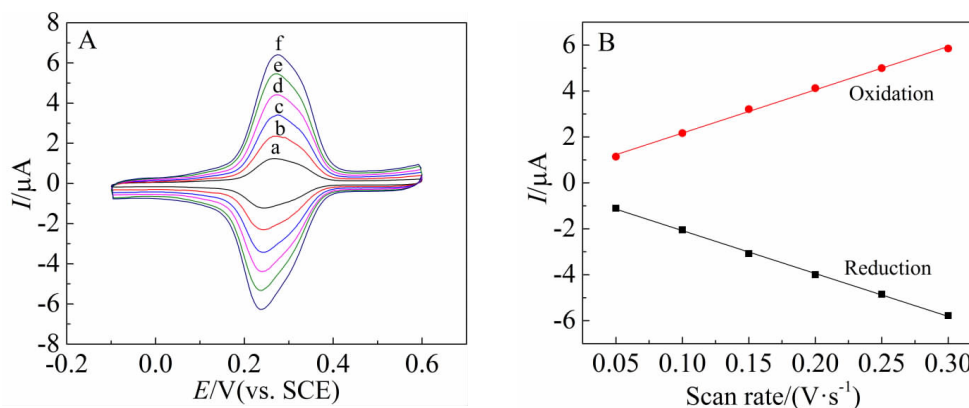


图 2 A.  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  偶氮腺嘌呤在  $\text{pH} = 4.0, 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS 中的循环伏安图, 扫速(a) 0.05 至(f)  $0.30 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  中的循环伏安图; B. 峰电流与扫速的  $i_p$ - $v$  关系和拟合曲线

Fig. 2 A. CV curves of  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  azopurine at  $\text{pH} = 4.0$  in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS with scan rates from (a) 0.05 to (f)  $0.30 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . B. The relationship between peak current  $i_p$  and scan rate  $v$ .

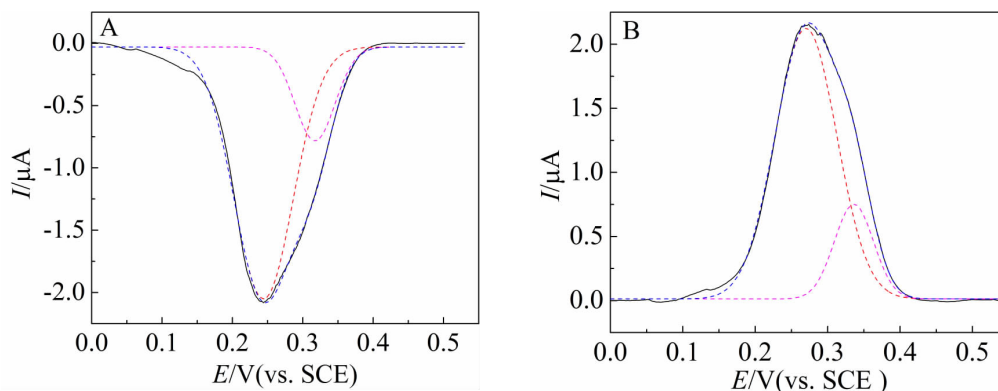


图 3 校正后的实验曲线(实线)和双峰拟合结果(虚线)A. 还原;B. 氧化

Fig. 3 Experimental curves (solid line) after the calibration and double-peak fitting (dash line) of  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  azopurine at pH = 4.0 in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS with scan rate of  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . A. Reduction; B. Oxidation

全可逆的氧化还原过程<sup>[25]</sup>. 图 2B 是取多个不同扫速的峰电流  $i_p$  的对数值  $\lg i_p$  对  $\lg v$  作图, 发现具有很强的线性关系. 对于大多数电极反应,  $\lg i_{pa} \sim \lg v$  和  $\lg i_{pc} \sim \lg v$  的斜率都在  $0.5 \sim 1.0$  之间. 当斜率为  $0.5$  时是纯扩散控制, 斜率为  $1.0$  时是纯吸附控制, 介于两者之间则为吸附-扩散混合控制, 且越靠近两个极值, 相对应的控制因素所占比重越大<sup>[26]</sup>. 因偶氮腺嘌呤在光滑金电极上的  $\lg i_{pa} \sim \lg v$  斜率为  $0.936$ ,  $\lg i_{pc} \sim \lg v$  斜率为  $0.921$ , 介于  $0.5 \sim 1.0$  之间, 且非常接近于  $1.0$ , 因此可以认为这是一个吸附-扩散混合控制, 且以吸附为主要控制因素的完全可逆反应.

观察偶氮腺嘌呤的氧化还原峰, 发现其峰形与标准的钟形吸附曲线并不完全一致. 在常规扫速情况下, 呈现出峰左侧较陡, 峰右侧较缓的

现象. 由此作者推测, 这有可能是一个多电子转移的多步反应. 图 3 是校正基线后对实验结果进行的多峰拟合, 发现两个峰的拟合结果与实验测得峰形最为吻合. 上面的实验结果分析表明, 这是一个吸附过程为控制步骤的反应. 因此拟合结果参考吸附过程的钟形曲线, 采用 Gaussian<sup>[15]</sup> 方法. 双峰拟合结果  $R^2 > 0.99$ , 说明拟合结果非常好.

图 4 是拟合峰的峰电流随扫速的变化, 图 4A 对应图 3 中较大的拟合峰的峰电流随扫速变化的关系, 图 4B 对应图 3 中较小的拟合峰的峰电流随扫速变化的关系. 可以看出两对拟合峰都呈现峰电流随扫速的线性变化趋势, 即为吸附控制反应<sup>[27-29]</sup>. 因此, 作者认为, 这两个过程都与偶氮腺嘌呤的氧化还原有关, 而不是环境中的杂质

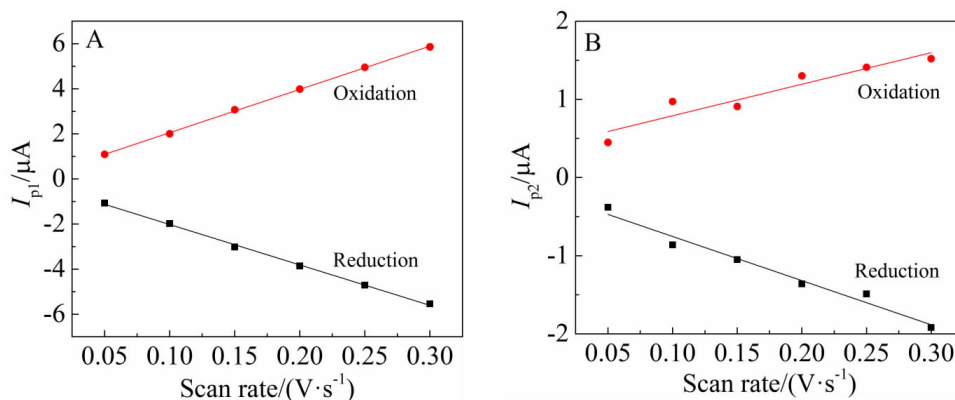


图 4 pH=4.0,  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS 中双峰拟合的峰电流与扫速的  $i_p$ - $v$  关系和拟合曲线. A. Peak 1; B. Peak 2

Fig. 4 The relationship between peak current  $i_p$  and scan rate  $v$  of two fitting peaks at pH=4.0, in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS. A. Peak 1; B. Peak 2

对电极反应过程的干扰。

## 2.2 实验条件对偶氮腺嘌呤电化学性质的影响

下面作者考查了支持电解质 pH 值、偶氮腺嘌呤浓度和循环伏安扫速对伏安图的影响。图 5 给出低扫速和高扫速情况下的实验数据。首先,改变溶液的 pH 值,在 pH = 4.0 ~ 10.0 范围内,考查了支持电解质的 pH 对偶氮腺嘌呤电化学反应中的氧化还原峰电位的影响。从图 5A 中可以看出随着碱性增强,氧化还原的峰值均向负电位移动,根据能斯特方程可以推断反应过程有质子的参与。表 1 列出了不同 pH 值下  $\lg i_p \sim \lg v$  线性关系的斜率,发现 pH 变大,偶氮腺嘌呤在金电极上的氧化还原过程依然遵循吸附-扩散混合控制,且吸附为主要控制因素的规律。与 pH = 4.0 时的情形类似,在其它

三个 pH 值条件下的氧化还原峰也都可以分成两个峰。

其次,在保持温度、扫速等其它实验条件不变时,在 pH=4.0, 0.2 mol·L<sup>-1</sup> PBS 溶液中考察不同浓度的偶氮腺嘌呤的电化学行为。图 5B 为扫速 0.1 V·s<sup>-1</sup> 条件下, 0.36~24.48 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的偶氮腺嘌呤在 0.60 ~ 0.00 V 的电位窗口内的循环伏安图。可以看出,在考查的浓度区间内,偶氮腺嘌呤均表现出良好的可逆性。随着溶液浓度提高,氧化还原峰电流提高。当浓度高于 1.78 × 10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup> 时,伏安图已经不发生改变,峰电流值基本相同,说明已经达到饱和吸附。图 5C 的结果表明峰电流值的改变与浓度不是线性关系,这与该过程为吸附控制一致,因此不同于扩散控制规律。表 2 结果表明,当浓度很低时,  $\lg i_p \sim \lg v$  的斜率减小,斜率随着浓度

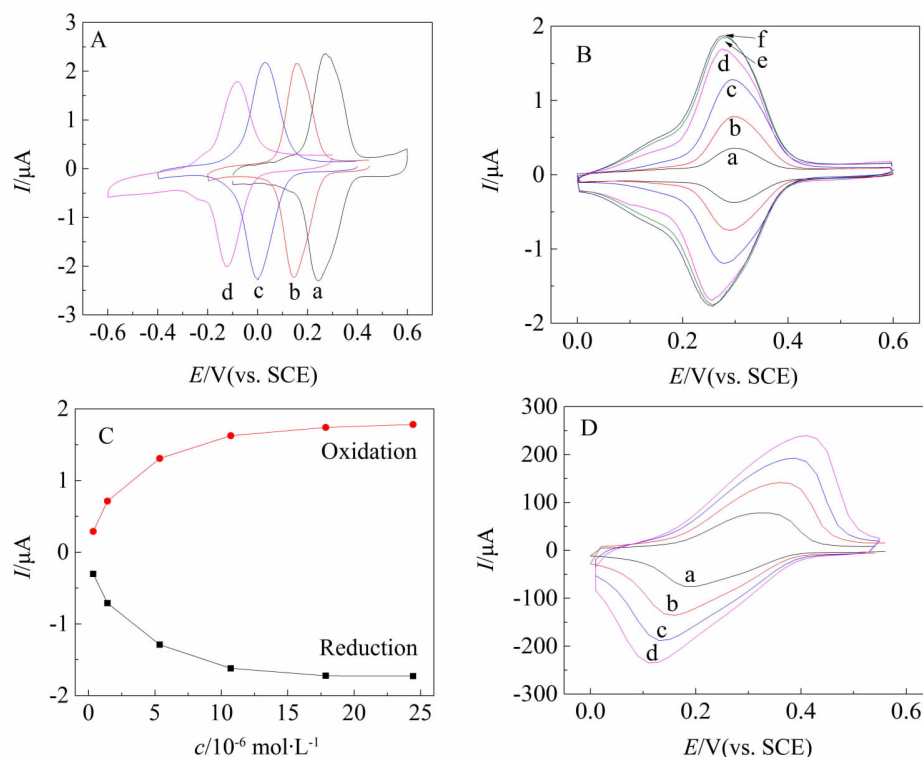


图 5 实验条件对偶氮腺嘌呤伏安图的影响。A. 偶氮腺嘌呤在 pH=4.0 (a), 6.0 (b), 8.0 (c), 10.0 (d) 的 0.2 mol·L<sup>-1</sup> PBS 中的循环伏安图, 浓度  $3.5 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>, 扫速  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; B.  $0.36$  (a),  $1.78$  (b),  $5.36$  (c),  $10.71$  (d),  $17.86$  (e),  $24.48$  (f) × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> 偶氮腺嘌呤的循环伏安图, pH=4.0, 扫速  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; C. 峰电流与浓度的  $i_p$ - $c$  关系; D.  $5$  (a),  $10$  (b),  $15$  (c),  $20$  (d) V·s<sup>-1</sup> 扫速下偶氮腺嘌呤的循环伏安图, 浓度  $3.5 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>, pH = 4.0。

Fig. 5 Influences of experimental conditions on the volt-ampere responses of azopurine. A. CV curves of azopurine at pH = 4.0 (a), 6.0 (b), 8.0 (c), 10.0 (d), in 0.2 mol·L<sup>-1</sup> PBS with scan rate of  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , concentration of  $3.5 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>; B. CV curves of  $0.36$  (a),  $1.78$  (b),  $5.36$  (c),  $10.71$  (d),  $17.86$  (e),  $24.48$  (f) × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> azopurine at pH = 4.0, in 0.2 mol·L<sup>-1</sup> PBS with scan rate of  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; C. Variation of peak current  $i_p$  with concentration  $c$ ; D. CV curves of azopurine at the concentration of  $3.5 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup> with scan rate of  $5$  (a),  $10$  (b),  $15$  (c),  $20$  (d) V·s<sup>-1</sup> at pH = 4.0, in 0.2 mol·L<sup>-1</sup> PBS solution.

表 1 不同 pH 值下  $\lg i_p \sim \lg v$  直线关系的斜率,扫速  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ Tab. 1 Slopes of  $\lg i_p \sim \lg v$  at different pH values with scan rate of  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 

pH	Slope of $\lg i_{pa} \sim \lg v$	$R_c^2$	Slope of $\lg i_{pc} \sim \lg v$	$R_a^2$
4.0	0.936	0.999	0.921	0.999
6.0	0.934	0.999	0.923	0.999
8.0	0.902	0.999	0.921	0.999
10.0	0.925	0.999	0.924	0.999

表 2 不同浓度下扫速为  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  时  $\lg i_p \sim \lg v$  线性关系的斜率Tab. 2 Slopes of  $\lg i_p \sim \lg v$  in different concentrations with scan rate of  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 

$c/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Slope of $\lg i_{pa} \sim \lg v$	$R_c^2$	Slope of $\lg i_{pc} \sim \lg v$	$R_a^2$
0.36	0.852	0.995	0.878	0.998
1.78	0.892	0.995	0.901	0.999
5.36	0.907	0.997	0.876	0.996
10.71	0.921	0.998	0.932	0.997
17.86	0.928	0.999	0.932	0.999

的升高而增大的趋势. 这表明偶氮腺嘌呤的氧化还原过程在较高浓度时为吸附控制, 而随着浓度降低, 渐趋于扩散控制.

最后, 作者考查了快速扫描下偶氮腺嘌呤的电化学行为. 在保持温度、浓度和电位窗口等实验条件不变, 将扫速提高到  $5 \sim 20 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 可从伏安曲线获取其表面动力学信息<sup>[30]</sup>. 如图 5D 所示, 当扫速增大时, 氧化峰位置随扫速增大而向高电位移动, 还原峰位置随扫速增大而向低电位移动. 这与低扫速时显著不同, 显示出准可逆过程的特性. 由此推测电流峰位置由动力学, 而非热力学因素控制. 这表明对于常规扫速伏安图, 无法获取偶氮腺嘌呤氧化还原反应的动力学参数.

### 2.3 确定电极过程动力学参数

为进一步研究偶氮腺嘌呤的电化学行为, 作者基于快速循环伏安扫描图确定了重要的电极过程动力学参数, 即电子转移数  $n$ 、表观传递系数  $\alpha$  和表观电子转移速率常数  $k_s$ . 首先, 作者确定了电子转移数  $n$ . 在扫速  $0.05 \sim 0.30 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  范围内, 根据其氧化还原峰电流与扫速的关系可知, 偶氮腺嘌呤在金电极上的反应为吸附控制. 根据 Laviron 理论, 此种情况下, 符合 Langmuir 吸附等温式<sup>[16]</sup>, 即:

$$i_p = \frac{n_2 F_2 v A \Gamma_T}{4RT} = \frac{nFQv}{4RT}$$

式中,  $Q$  为循环伏安单一过程的峰面积, 即积分电量. 因此可知, 不必求得电极表面积和表面吸附量, 只需测量单一扫速下的峰面积和峰电流即可计算得到电子转移数. 实验中扫速变化区间为  $0.05 \sim 0.30 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 由峰电流和峰电量计算出单一峰的电子转移数在  $0.8 \sim 1.2$  之间. 由于有两个单一峰, 因此偶氮腺嘌呤在光滑金电极上的电化学反应为分步进行的两电子过程.

形式电势  $E'$  可以用氧化还原峰电位的平均值进行估算, 即  $E' = (E_{pa} + E_{pc})/2$ . 如图 6 所示, 以  $E'$  对 pH 作图得一直线, 其线性方程为  $E' = 0.498 - 0.060\text{pH}$ ,  $r^2 = 0.999$ . 根据能斯特方程:

$$E' = E^\circ - \frac{2.303RTm}{nF} \times \text{pH}$$

$m$  为质子转移数,  $n$  为电子转移数, 可得  $m/n$  约为 1, 说明该反应的电子转移数和质子转移数相等, 当  $n = 2$  时,  $m = 2$ . 即在实验电位区间, 偶氮腺嘌呤在光滑金电极上的氧化还原反应为两电子两质子过程.

为求得单位面积偶氮腺嘌呤吸附量  $\Gamma_T$ , 根据公式  $Q = nFA\Gamma_T$ , 需要先求得电极面积  $A$ . 常用的方法是采用计时电量法测量已知扩散系数的  $0.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液<sup>[31-32]</sup>. 图 7A 是测量循环伏安图. 实验中需要控制电位从不发生反应的初始电位  $E^\circ$ ,

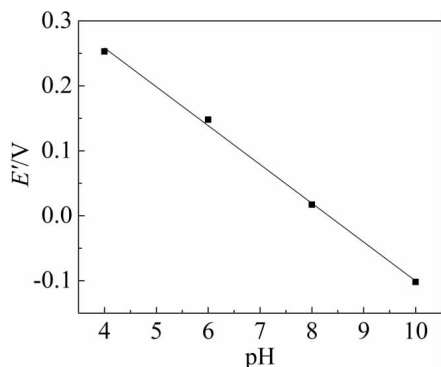


图 6 偶氮腺嘌呤的形式电势  $E'$  与 pH 的关系  
Fig. 6 The relationship between formal potential  $E'$  and pH values

在  $t = \tau$  时刻阶跃至以极限扩散电流发生反应的电位  $E_1$ . 记录电量曲线  $Q$ . 根据 Cottrell 方程,  $Q$  与时间的平方根  $t^{1/2}$  曲线的渐近线满足如下关系<sup>[30]</sup>:

$$Q = \frac{2nFAc^b D^{1/2}}{\pi^{1/2}} \times t^{1/2} + Q_{dl} + Q_{ads}$$

式中,  $n$  为电子转移数,  $F$  为法拉第常数,  $A$  为电极表面积,  $c^b$  为待测溶液体相浓度, 计算时带入  $K_3Fe(CN)_6$  溶液浓度.  $D$  为  $K_3Fe(CN)_6$  的扩散系数, 水溶液中其扩散系数为  $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[25]</sup>.  $Q_{dl}$  为双电层充电电量,  $Q_{ads}$  为有反应物被吸附时的电量. 测量结果拟合直线如图 7B 所示, 拟合直线斜率代入公式, 测得电极表面积为  $0.114 \text{ cm}^2$ , 对于 2 mm 直径的棒状金电极, 粗糙度为 3.6<sup>[25]</sup>. 根据实验测得的电量和计算得到的电子转移数和电极表面积,

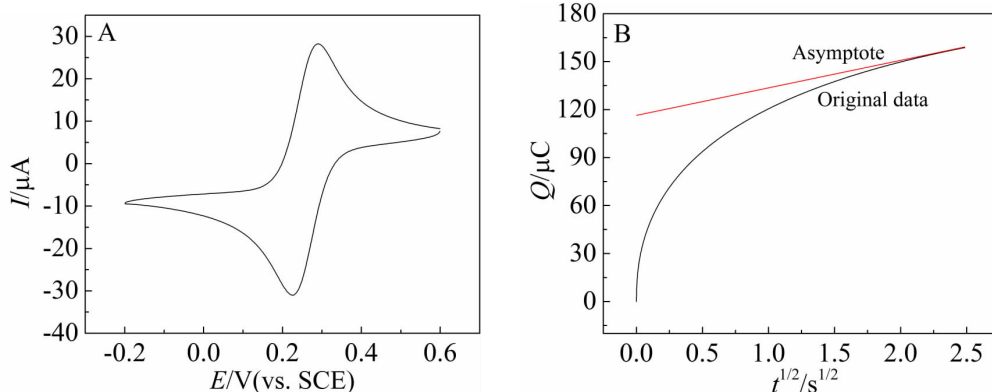


图 7 确定电极表面吸附量. A.  $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} K_3Fe(CN)_6$  在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KCl$  溶液中循环伏安图; B. 同一体系的  $K_3Fe(CN)_6$  的计时电量曲线和渐近线

Fig. 7 Determination of surface excess. A. CV curve of  $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} K_3Fe(CN)_6$  in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KCl$  solution; B. The chronocoulometric curve and its asymptote of the same solution

带入公式  $Q = nFA\Gamma_T$ , 计算得出单位面积的吸附量为  $1.2 \sim 1.6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

下面作者进一步确定电荷传递系数  $\alpha$ , 它反映电化学反应能垒对称性的量度. 对于大多数反应,  $\alpha$  的值在  $0.3 \sim 0.7$  之间, 它表示电极电势对阴极分过程活化能的影响程度<sup>[33]</sup>. 假设偶氮腺嘌呤在电极表面发生单分子层吸附, 并符合 Langmuir 吸附等温式, 根据 Laviron 理论, 对于准可逆薄层吸附的还原过程, 峰电位与扫描速率有如下关系<sup>[15]</sup>:

$$E_{pa} = E^{\ominus} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{RTk_s}{\alpha nF} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln v$$

对于氧化过程, 峰电位和扫速存在类似的关系式:

$$E_{pc} = E^{\ominus} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{RTk_s}{\alpha nF} - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln v$$

根据公式可知, 反应的峰电位  $E_p$  与  $\ln v$  呈线性关系, 当其它参数已知时, 可从线性关系的斜率求得表观电荷传递系数  $\alpha$ . 此公式需要满足扫描速率  $v$  较大的条件. 因此, 实验采用了快扫速  $2.5 \sim 20 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $N = 5$ ) 的条件, 得到两条线性关系直线, 如图 8A, 拟合方程  $E_{pc}(\text{V}) = -0.0488 \ln v (\text{V} \cdot \text{s}^{-1}) + 0.280$ ,  $r^2 = 0.987$ ,  $E_{pa}(\text{V}) = -0.0639 \ln v (\text{V} \cdot \text{s}^{-1}) + 0.195$ ,  $r^2 = 0.993$ . 带入公式, 得  $\alpha = 0.567$ , 实验结果也证实了这是一个可逆性良好的反应.

最后, 作者再次利用 Laviron 理论<sup>[15, 34]</sup>和快扫速循环伏安方法获取实验体系的表观速率常数  $k_s$ . 根据公式, 氧化还原的峰电位差值  $\Delta E_p$  和  $k_s$  存在如下关系:

$$\Delta E_p = \frac{4RT}{nF} \ln \left( \frac{1}{2m} \right)$$

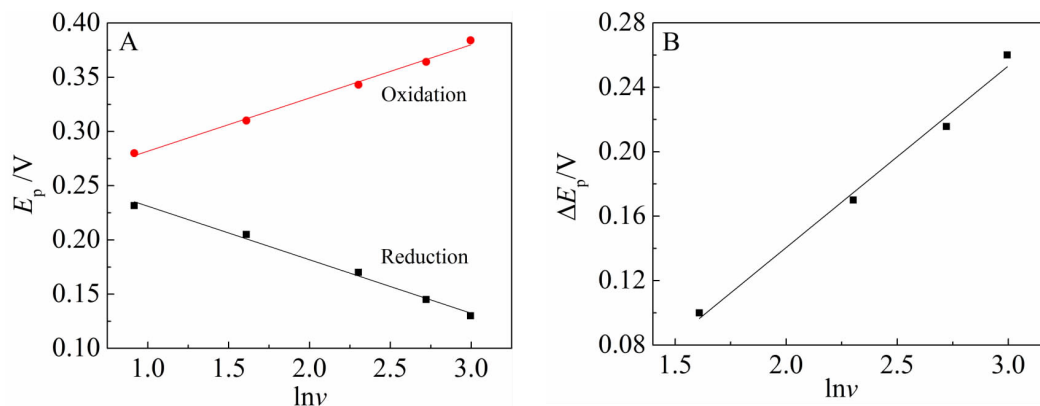


图8 偶氮腺嘌呤的动力学参数的确定(pH = 4.0) A.  $E_p$  随  $\ln v$  的变化关系; B.  $\Delta E_p$  随  $\ln v$  的变化关系

Fig. 8 Determination of kinetics parameters of azopurine redox process with pH = 4.0 in 0.2 mol·L<sup>-1</sup> PBS. A. The relationship between  $E_p$  and  $\ln v$ ; B. The relationship between  $\Delta E_p$  and  $\ln v$

$$m = \frac{RTk_s}{nF} \times \frac{1}{v}$$

当  $\Delta E_p > (200/n)$  mV 时,  $\Delta E_p$  对  $\ln v$  呈现直线关系, 即:

$$\Delta E_p = \frac{4RT}{nF} \ln v + \frac{4RT}{nF} \ln \frac{nF}{2RTk_s}$$

由线性关系的斜率和截距即可求得  $k_s$ . 实验中采用  $5 \sim 20 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  的较快扫速, 得到一条关系曲线, 如图 8B. 拟合得到的线性直线斜率为 0.11, 代入公式计算得到  $k_s = 82.6 \text{ s}^{-1}$ . 同理, 可以计算其它 3 个 pH 值下的  $k_s$  值分别为 126.0、76.2 和  $55.2 \text{ s}^{-1}$ .

### 3 结论

电化学研究结果表明, 偶氮腺嘌呤是一种对 pH 敏感的偶氮类有机物. 在常规电势扫描速率条件下, 浓度为  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的偶氮腺嘌呤在光滑金电极上发生可逆的氧化还原过程, 该过程是由吸附控制的两电子两质子过程. 改变 pH 值和溶液浓度, 反应仍然主要由吸附控制. 基于 Laviron 理论和系列快扫速的循环伏安曲线, 作者进一步确定了在光滑金电极上表观动力学参数, 其中电荷传递系数为 0.567, 说明反应能垒较为对称; 电解质 pH 影响电化学反应的表观速率常数, 在 pH = 4.0 时  $k_s = 82.6 \text{ s}^{-1}$ . 最后, 需要强调的是, 在光滑金电极上偶氮腺嘌呤和它的还原物构成一个能快速响应、可逆性非常好的电化学反应体系.

### 参考文献(References):

- [1] Tony B D, Goyal D, Khanna S. Decolorization of textile azo dyes by aerobic bacterial consortium[J]. International Bio-
- [2] Yamaguchi T, Sasaki K, Kurosaki Y, et al. Biopharmaceutical evaluation of salicylazosulfanilic acid as a novel colon-targeted prodrug of 5-aminosalicylic acid[J]. Journal of Drug Targeting, 1994, 2(2): 123-131.
- [3] Wachi T. Researches on chemotherapeutic drugs against viruses. XVIII.: Synthesis and antiviral effects of 3-heterocyclic azo-4-amino-(or hydroxy)-naphthalenesulfonic acids and their derivatives[J]. Pharmaceutical Bulletin, 1954, 2(4): 412-415.
- [4] Zbaida S. The mechanism of microsomal azoreduction: Predictions based on electronic aspects of structure-activity relationships[J]. Drug Metabolism Reviews, 1995, 27(3): 497-516.
- [5] Jadhav A L, Bhansali K G, Davis J R. 6,6'-Azopurine, a potent in vitro inhibitor of rabbit liver aldehyde oxidase[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1979, 68(9): 1202-1203.
- [6] Pryde D C, Dalvie D, Hu Q Y, et al. Aldehyde oxidase: An enzyme of emerging importance in drug discovery[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2010, 53(24): 8441-8460.
- [7] Mandić Z, Nigović B, Šimunić B. The mechanism and kinetics of the electrochemical cleavage of azo bond of 2-hydroxy-5-sulfophenyl-azo-benzoic acids[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(4): 607-615.
- [8] Sadler J L, Bard A J. Electrochemical reduction of aromatic azo compounds[J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90(8): 1979-1989.
- [9] Zaroni M V B, Carneiro P A, Furlan M, et al. Determination of the vinylsulphone azo dye, remazol brilliant orange 3R, by cathodic stripping voltammetry[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 385(1): 385-392.
- [10] Song S, Fan J Q, He Z Q, et al. Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation

deterioration & Biodegradation, 2009, 63(4): 462-469.

- on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(11): 3606-3613.
- [11] Kariyajanavar P, Jogtappa N, Nayaka Y A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1): 952-961.
- [12] Yang X(杨星), Chen P(陈平). An electrochemical investigation of p-sulfophenylazo calix[4]arene in a buffer solution[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2016, 22(1): 37-42.
- [13] Liu Z F, Loo B H, Hashimoto K, et al. A novel photoelectrochemical hybrid "one-way" process observed in the azobenzene system[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1991, 297(1): 133-144.
- [14] Jain R, Sharma N, Radhapyari K. Electrochemical treatment of pharmaceutical azo dye amaranth from waste water[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 39(5): 577-582.
- [15] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1979, 101(1): 19-28.
- [16] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1974, 52(3): 355-393.
- [17] Michael D J, Joseph J D, Kilpatrick M R, et al. Improving data acquisition for fast-scan cyclic voltammetry[J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(18): 3941-3947.
- [18] Mahon P J, Oldham K B. Convolutive modelling of electrochemical processes based on the relationship between the current and the surface concentration[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 464(1): 1-13.
- [19] Jackson B P, Dietz S M, Wightman R M. Fast-scan cyclic voltammetry of 5-hydroxytryptamine[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(6): 1115-1120.
- [20] Narula P M, Nofle R E. Investigation of the lifetimes of some pyrrole species by rapid scan cyclic voltammetry and double potential step techniques[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 464(1): 123-127.
- [21] Hirst J, Armstrong F A. Fast-scan cyclic voltammetry of protein films on pyrolytic graphite edge electrodes: Characteristics of electron exchange[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(23): 5062-5071.
- [22] Giner-Sorolla A. Reactions of 6-hydrazino-, 6-hydroxylaminopurines and related derivatives[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2009, 7(1): 75-79.
- [23] Montgomery J A, Holum L B. Synthesis of potential anti-cancer agents. III. Hydrazino analogs of biologically active purines 2[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(9): 2185-2188.
- [24] Ogunbiyi O, Kajbaf M, Lamb J H, et al. Characterization of 2-amino-1-benzylbenzimidazole and its metabolites using tandem mass spectrometry[J]. *Toxicology Letters*, 1995, 78(1): 25-33.
- [25] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods, principle and application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press Co., Ltd., 2005.
- [26] Nicholson R S, Shain I. Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems[J]. *Analytical Chemistry*, 1964, 36: 706-723.
- [27] Wang J X, Li M X, Shi Z J, et al. Direct electrochemistry of cytochrome c at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(9): 1993-1997.
- [28] Zhou Y L, Zhi J F, Zou Y S, et al. Direct electrochemistry and electrocatalytic activity of cytochrome c covalently immobilized on a boron-doped nanocrystalline diamond electrode[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(11): 4141-4146.
- [29] Nagaraju D H, Pandey R K, Lakshminarayanan V. Electrocatalytic studies of Cytochrome c functionalized single walled carbon nanotubes on self-assembled monolayer of 4-ATP on gold[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 627(1): 63-68.
- [30] Laviron E, Roullier L. Electrochemical reactions with adsorption of the reactants and electrosorption. Simple analytical solutions for a Henry isotherm[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 443(2): 195-207.
- [31] Lv G Q(吕桂琴), Ma S X(马淑贤). Determination of 4,5-diazafluorene-9-one diffusion coefficients and rate constants by chronocoulometry[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology(北京理工大学学报)*, 2014, 34(6): 650-654.
- [32] Duan C Q(段成茜), Liu L H(刘立红), Chen D G(陈德刚), et al. Electrochemical behavior of tiاملin fumarate at carbon paste electrode and its electrochemical determination[J]. *Journal of Analytical Science(分析科学学报)*, 2011, 27(1): 40-44.
- [33] Sun S G(孙世刚), Wang Y(王野), Chen L T(陈良坦), et al. *Physical chemistry (Part II)*[M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2008.
- [34] Zhu N, Ulstrup J, Chi Q. Long-range interfacial electron transfer and electrocatalysis of molecular scale Prussian Blue nanoparticles linked to Au(111)-electrode surfaces by different chemical contacting groups[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2017, 53(10): 1204-1221.



## Electrochemical Behaviors of Azopurine on Gold Electrodes

LI Ming-xue, SHI Hang, LIU Jia, ZHANG Meng,  
ZHOU Jian-zhang, WU De-yin\*, TIAN Zhong-qun

*(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,  
Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)*

**Abstract:** In this paper, we studied the electrochemical behaviors of azopurine on polished gold electrodes with cyclic voltammetry (CV). On the basis of analyzing scan rate and peak current, it was supposed that the redox process belonged to a reversible process controlled by adsorption in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS ( $\text{pH} = 4.0 \sim 10.0$ ) solutions. The potentials of redox peaks moved more negatively with increasing pH value. This proved that the  $\text{H}^+$  proton has participated in the electrochemical reaction. The further data analysis and the calculation of surface adsorption excess demonstrated that the reaction was a two-proton and two-electron process. Finally, the apparent transfer coefficient  $\alpha$  and the apparent rate constant  $k_s$  were determined by the fast-scan cyclic voltammetry method.

**Key words:** azopurine; surface adsorption excess; cyclic voltammetry; gold electrode; electrode kinetics