

文章编号: 1006-3471 (2006) 02-0170-07

旋转玻碳电极上二茂铁的电化学阻抗行为 及其与 DNA 的相互作用

陈灿辉¹, 李红*¹, 周剑章², 林仲华², 朱伟³, 张全新³

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006;

2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系物理化学研究所, 福建 厦门 361005;

3. 广州市疾病预防控制中心毒理科, 广东 广州 510080)

摘要: 应用旋转圆盘电极和电化学阻抗法研究了二茂铁在 Tris-NaCl (pH = 7.2) 缓冲溶液中于旋转玻碳电极上的电化学阻抗行为及其与 DNA 的相互作用。结果表明, 二茂铁于旋转电极的伏安曲线呈现明显的极限电流平台, 而其交流阻抗谱则出现两个电容弧。二茂铁与 DNA 的作用, 若受扩散过程控制则其极限扩散电流随 DNA 浓度增大而减小, 而在电化学控制过程中则表现为电化学反应电阻随 DNA 浓度增大而增大。根据旋转圆盘电极和电化学阻抗谱测试, 表明由这两种方法数据拟合求得的二茂铁条件电位速率常数能够很好地相互吻合, 但如存在 DNA 时, 则其条件电位速率常数有一定程度的减小。

关键词: 二茂铁; DNA; 旋转圆盘电极; 电化学阻抗谱

中图分类号: O 6469

文献标识码: A

关于小分子化合物与脱氧核糖核酸 (DNA) 相互作用的研究, 目前, 除紫外-可见光谱^[1-3]、荧光光谱^[2-4]、Raman 光谱^[5]、X 射线晶体衍射^[6, 9]、NMR^[7, 9]、粘度法^[2]、凝胶电泳^[8-9]和原子力显微镜 (AFM)^[9]等技术外, 随着电化学技术的不断发展, 循环伏安^[10-12]、微分脉冲伏安^[10, 12]、电致化学发光^[13]以及交流阻抗等方法的应用也日益受到重视, 并已成为研究电极过程乃至表面现象的重要工具^[14-16]。

近年来, 以金属配合物作为指示剂的 DNA 电化学传感器研究已引起人们的广泛关注。该类传感器的指示剂是一类与 DNA 以不同作用模式结合的电活性化合物, 该作用模式通常认为有 3 种, 即插入作用、沟面结合和静电作用。二茂铁具有 2 个可自由旋转的环戊二烯环, 它能与 DNA 碱基产生疏水、堆积作用而发生沟面结合^[17], 因此可用来作为 DNA 电化学传感器的指示剂。

本文应用旋转圆盘电极和旋转电极交流阻抗

研究二茂铁与 DNA 的相互作用, 得到了一些很有意义的结果, 希望能为 DNA 电化学传感器在特定序列 DNA 片段的识别和检测以及 DNA 的损伤与修复等方面之应用提供参考依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

三羟甲基氨基甲烷 (Tris, 含量 99%); 二茂铁 (Fc, 天津华北特种化学试剂开发中心, 含量 > 98%); 二茂铁先用二甲亚砜溶剂溶解, 再用 100 mmol · L⁻¹ NaCl + 20 mmol · L⁻¹ Tris (pH = 7.2) 缓冲溶液以 1:1 的体积比混合, 除特别说明, Fc 物质的量浓度均为 1.0 mmol · L⁻¹。小牛胸腺 DNA (华美), 在 260 nm 波长下测定其浓度^[18], 并以核苷酸计, 其摩尔吸光系数取 6 600 L · mol⁻¹ · cm⁻¹; 实验用水为二次重蒸馏水; 其它试剂均为分析纯。

主要仪器: Autolab PGSTAT-30 电化学综合测

收稿日期: 2005-11-04, 修订日期: 2005-12-16 * 通讯作者: Tel: (86-20) 39310068, E-mail: lihong@scnu.edu.cn

广东省教育厅自然科学基金 (Z03020), 广州市科委项目 (2004J1-C0091), 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助

试仪 (荷兰), PHS-3C 精密 pH 计 (上海雷磁), UV-8500 紫外可见分析仪 (上海天美). 常规三室电解池, 以玻碳 (GC) 电极作工作电极, 电极面积 0.126 cm², 对电极为大面积铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 本文标示电位均相对于常规氢电极 (NHE).

1.2 实验条件

玻碳盘电极使用前先用 1700# 金相砂纸打磨到镜面光洁度, 经二次重蒸水超声波清洗 5 min, 然后用 0.25 μm Al₂O₃ 糊于抛光垫上抛光, 再用二次重蒸水超声波清洗 10 min, 红外灯下烘干.

旋转玻碳盘电极实验扫描速率为 5 mV · s⁻¹, 交流阻抗测量范围为 10⁵ ~ 10⁻² Hz, 交流振幅 10 mV. 全部实验在 (27 ± 2) °C 下进行.

2 结果与讨论

2.1 旋转电极上二茂铁的电化学行为

1) 伏安扫描

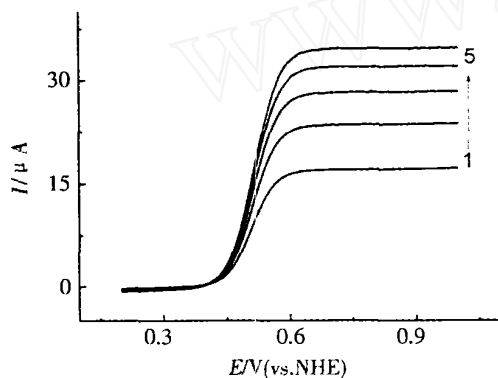


图 1 二茂铁在旋转玻碳电极上的伏安曲线
Fig 1 Voltammetric curves of the ferrocene on GC electrode with different rotation rate
rotation rate $N/(r \cdot \text{min}^{-1})$: 1) 300, 2) 600, 3) 900, 4) 1200, 5) 1500

图 1 给出了二茂铁于旋转玻碳电极上的伏安曲线. 由图可知, 当电位从 0.2 V 扫描至 0.6 V 时出现明显的极限电流 (I_l) 平台, 并且 I_l 随转速的增加而增大, 以 I_l 对角速率的平方根 ($\omega^{1/2}$) 作图呈现很好的线性关系, 表明二茂铁在玻碳电极上于电位正于 0.6 V 时, 其氧化反应主要由扩散过程控制. 然而, 图 1 同时表明, 在上述的扩散控制区之前还存在一个明显的混合控制区, 据文献 [19] 报道, 该混合控制区的电流 I 与动力学极限电流 I_k 及伏安

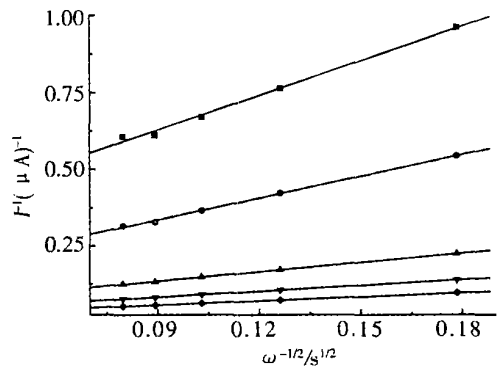


图 2 由图 1 获得的 $I^{-1} \sim \omega^{-1/2}$ 变化关系
Fig 2 Plots of I^{-1} against with the data from Fig 1
 E/V : 0.43, 0.45, 0.48, 0.50, 0.52

扫描极限电流 I_l 存在如下关系:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_l} \quad (1)$$

$$\text{今知 } I_k = nFAkC^* \quad (2)$$

$$I_l = nFAD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^* \quad (3)$$

于是, 式 (1) 变为

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFAkC^*} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^*} \quad (4)$$

式中, n 为转移电子数; F 为法拉第常数; k 为任意电位下的速率常数; C^* , 二茂铁的浓度; A , 圆盘电极面积; D , 扩散系数; ω 为角速率; ν 为动力粘度.

以 I^{-1} 对 $\omega^{-1/2}$ 作图, 结果如图 2 所示, 从其直线截距即可求得不同电位下的速率常数 k 据电化学动力学理论 [19]

$$k = k^0 \left\{ \exp\left\{ \frac{aF(E - E^0)}{RT} \right\} - \exp\left\{ \frac{cF(E - E^0)}{RT} \right\} \right\} \quad (5)$$

式中, E^0 标准电极电位, a 、 c 分别为氧化反应和还原反应的传递系数, k^0 为标准电极电位下的速率常数, 即标准速率常数. 若以条件电位 (E^0) 代替标准电极电位 (E^0), k^0 就相当于条件电位下的速率常数 (k_{E^0}). 又因本实验测定时, 溶液中仅含二茂铁, 而且是正向扫描, 条件电位比较正, 因此 k_{E^0} 主要是二茂铁氧化反应的贡献, 可忽视该氧化产物之逆向还原, 这样, 方程式 (5) 被简化为:

$$k = k_{E^0} \exp\left\{ \frac{aF(E - E^0)}{RT} \right\} \quad (6)$$

此处 E^0 通常由循环伏安曲线取其氧化峰电位和还原峰电位之和的一半 [18], 本实验 $E^0 = 0.499$ V. 据

图 1和图 2数据拟合,即可求得二茂铁在条件电位下的速率常数 $k_{E^0(RDE)} = 4.14 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

2) 电化学阻抗谱

图 3为二茂铁在不同电位 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下的复数平面阻抗谱,图中出现两个电容弧,说明二茂铁在电极上的反应应包括两个电子传递过程.根据二茂铁的循环伏安扫描,只出现一对氧化还原峰,而当圆盘电极以较大的转速旋转时,就会较大

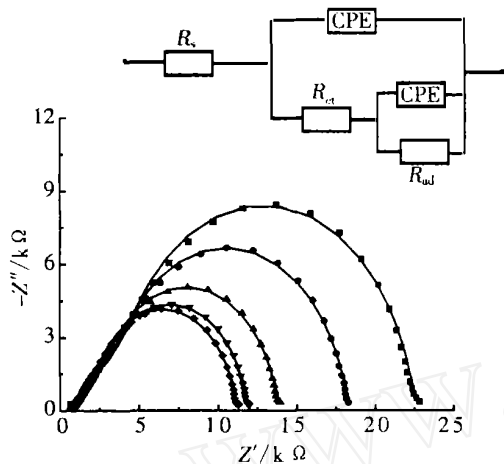


图 3 二茂铁在不同电位下在旋转玻璃碳电极上的复数平面阻抗谱及其等效电路图

Fig 3 Nyquist plots of ferrocene on the rotating GC electrode at different potentials and its fitting results (solid line)

E/V : 0.45, 0.46, 0.47, 0.48, 0.49
rotation rate = $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, the inset is the corresponding equivalent circuit

程度地消除了浓差极化的影响,且 $0.45 \text{ V} \approx E^0$,因此可认为图 3中高频下的小弧为电化学反应过程,低频下的大弧为电化吸脱附过程.对此,试以图中所示等效电路,并使用 Autolab 配套软件 FRA Version 4.8 作数据拟合.表 1 列出该等效电路各元件的拟合数值.表中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电化学反应电阻, R_{ad} 为电化吸脱附电阻, Q_1 是双电层电容, Q_2 是吸脱附电容, n_1 、 n_2 分别为高频半圆和低频半圆的弥散系数.由表可见,随着电位的正移, R_s 基本不发生变化,而 R_{ct} 和 R_{ad} 则逐渐减小, Q_1 和 Q_2 逐渐增大,表明电位正移有利于二茂铁在玻碳电极上的氧化.

法拉第阻抗 Z_f 是影响物质传递动力学和电子传递动力学因素的参数,并且 Z_f 由电荷传递电阻 Z_{ct} 、还原物质的浓差阻抗 Z_R 和氧化物质的浓差阻抗 Z_0 等 3 部分组成^[20]. 即 $Z_f = Z_{ct} + Z_R + Z_0$ (7)

$$\text{因 } Z_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right) \quad (8)$$

$$Z_R = - \left(\frac{\partial I}{\partial c_R(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right) \left(\frac{\bar{c}_R(0,s)}{\bar{I}} \right) \quad (9)$$

$$Z_0 = - \left(\frac{\partial I}{\partial c_O(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right) \left(\frac{\bar{c}_O(0,s)}{\bar{I}} \right) \quad (10)$$

故有

$$Z_f = \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right) - \left(\frac{\partial I}{\partial c_R(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right) \left(\frac{\bar{c}_R(0,s)}{\bar{I}} \right) - \left(\frac{\partial I}{\partial c_O(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right) \left(\frac{\bar{c}_O(0,s)}{\bar{I}} \right) \quad (11)$$

借助 Butler-Volmer 方程^[19]可将式 (11) 变为

表 1 从图 3 数据拟合的等效电路各元件值

Tab 1 Fitting values of the equivalent circuit elements based on the Fig 3

E/V	R_s/k	$Q_1/\mu F$	n_1	R_{ct}/k	R_{ad}/k	$Q_2/\mu F$	n_2
0.45	0.85	0.43	0.82	5.16	16.61	8.44	0.96
0.46	0.88	0.61	0.82	4.19	13.25	10.89	0.95
0.47	0.81	0.91	0.82	3.12	9.96	15.59	0.96
0.48	0.90	1.57	0.84	2.58	8.42	19.04	0.97
0.49	0.89	2.38	0.86	2.41	7.90	22.32	0.97

R_s : solution resistance, R_{ct} : charge transfer resistance, R_{ad} : electrochemical absorption-desorption resistance, Q_1 : double layer capacitance, Q_2 : adsorption-desorption capacitance, n_1 and n_2 : dispersion coefficients

$$Z_f = R_{ct} \left\{ 1 + \frac{k}{\sqrt{j\omega D}} \tanh \left[\frac{\sqrt{j\omega}}{\sqrt{D}} \right] \times \exp \left[\frac{-a n F}{RT} (E - E^{\circ}) \right] + \exp \left[\frac{-c n F}{RT} (E - E^{\circ}) \right] \right\} \quad (12)$$

式中, R_{ct} 为电化学反应电阻, k 为任意电位下的速率常数, f 为频率, $j^2 = -1$, δ 为扩散层厚度, a 、 c 分别为氧化反应和还原反应的传递系数, n 为转移电子数, F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为开氏温度, E 为任意电极电位, E° 为标准电极电位。

设 $a = c = \frac{1}{2}$, $\cosh(z) = \frac{e^z + e^{-z}}{2}$, 则

$$Z_f = R_{ct} \left\{ 1 + \frac{2k}{\sqrt{j\omega D}} \tanh \left[\frac{\sqrt{j\omega}}{\sqrt{D}} \right] \cosh \left[\frac{nF}{2RT} (E - E^{\circ}) \right] \right\} \quad (13)$$

$$\text{当频率 } f \rightarrow 0 \text{ 时, } \tanh \left[\frac{\sqrt{j\omega}}{\sqrt{D}} \right] \sim \frac{\sqrt{j\omega}}{\sqrt{D}} \quad (14)$$

因此, 低频率下的法拉第阻抗 $(Z_f)_{LF}$ 可表达为:

$$(Z_f)_{LF} = R_{ct} \left\{ 1 + \frac{2k}{D} \cosh \left[\frac{nF}{2RT} (E - E^{\circ}) \right] \right\} \quad (15)$$

当 $0.45 \text{ V} < E < E^{\circ}$ 时, 有

$$\frac{2k}{D} \cosh \left[\frac{nF}{2RT} (E - E^{\circ}) \right] \gg 1 \quad (16)$$

式 (15) 即可简化为

$$(Z_f)_{LF} = R_{ct} \frac{2k}{D} \cosh \left[\frac{nF}{2RT} (E - E^{\circ}) \right] \quad (17)$$

$$= 1.61 D^{1/3} \omega^{-1/6} \quad (18)$$

如以 $\lg(Z_f)_{LF} \sim \lg \omega$ 作图, 便可求出不同电位下的速率常数 k , 再经式 (6) 换算, 又可得出 $k_{E^{\circ}}$ 。分别测定二茂铁在玻碳电极上于不同转速下的复数平面阻抗谱, 依照图 4 数据, 求得二茂铁在条件电位下的速率常数 $k_{E^{\circ}(ES)}$ 为 $1.92 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此值与旋转圆盘电极实验结果相当吻合。

2.2 扩散控制和电化学控制下

二茂铁与 DNA 间的相互作用

(1) 二茂铁与 DNA 的相互作用

图 5 示出 (Fc + DNA) 体系在旋转玻碳电极上的伏安曲线。由图可见, 该电极的伏安变化仍出现类似于图 1 的极限扩散电流 (I_L) 台阶, 但 I_L 随 DNA 浓度之增加而减小。

图 6 示出, 当 $[DNA]/[Fc] = 5$ 时, 其伏安曲线随转速而变化。如以极限扩散电流对转速的方根

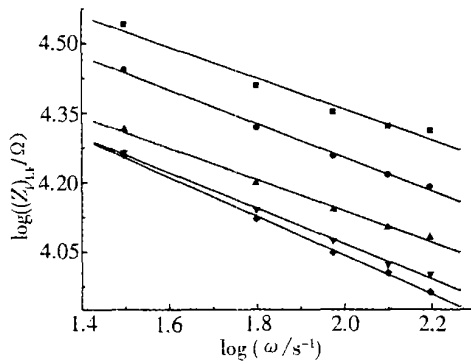


图 4 $\lg(Z_f)_{LF}$ 对 $\lg \omega$ 关系图

Fig 4 Plots of $\lg(Z_f)_{LF}$ against $\lg \omega$
 E/V : 0.45, 0.46, 0.47, \blacktriangledown 0.48, 0.49

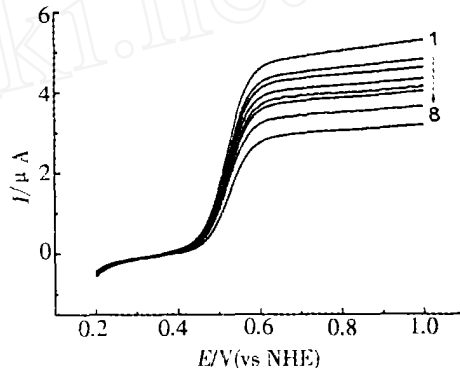


图 5 二茂铁在含有 DNA 溶液中于旋转玻碳电极上的伏安曲线

Fig 5 Voltammetric curves of $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ferrocene on the rotating GC electrode as a function of DNA $R = [DNA]/[Fc]$: 1) 0, 2) 0.05, 3) 0.5, 4) 1, 5) 2, 6) 5, 7) 10, 8) 12
 rotation rate: $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $[Fc] = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

作图也呈现较好的线性关系 (见图 7), 此表明在玻碳电极上二茂铁与 DNA 发生了明显的相互作用, 并且反应也主要由扩散控制, 作用产物比较稳定, 其扩散系数为 $8.76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 小于文献报道^[18]的, 这可能是由于 DNA 与二茂铁相互作用时, 伴随反应物活性分子的分子量和粘度增大, 从而导致扩散系数相应减小^[15]。

(2) 电化学控制下二茂铁与 DNA 的相互作用
 根据前面 (2.1) 的理论分析, 同理, 可从图 6、图 7 求得二茂铁与 DNA 作用产物于不同电位下反

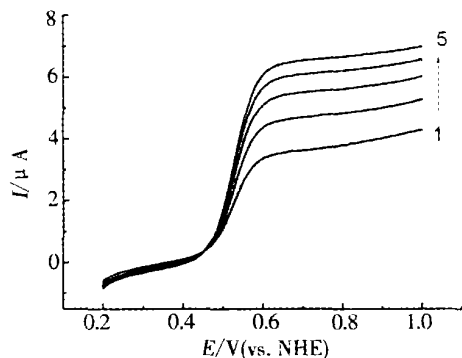


图 6 二茂铁和 DNA 的作用产物在旋转玻碳电极上的伏安曲线

Fig 6 Voltammetric curves of the reaction product on the GC electrode with different rotation rate [DNA] / [Fc] = 5, $N / (r \cdot \text{min}^{-1})$: 1) 300, 2) 600, 3) 900, 4) 1200, 5) 1500

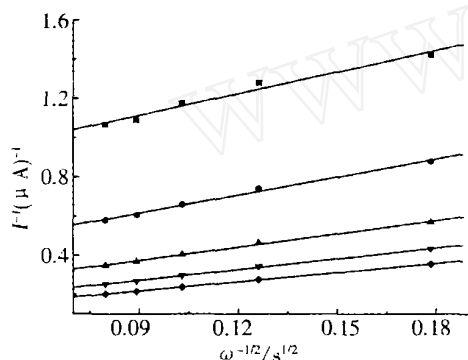


图 7 由图 6 获得的 I^{-1} 对 $\omega^{-1/2}$ 关系图

Fig 7 Plots of I^{-1} against $\omega^{-1/2}$ with the data from Fig 6, [DNA] / [Fc] = 5, E/V : 0.48, 0.50, 0.52, \blacktriangledown 0.54, 0.56

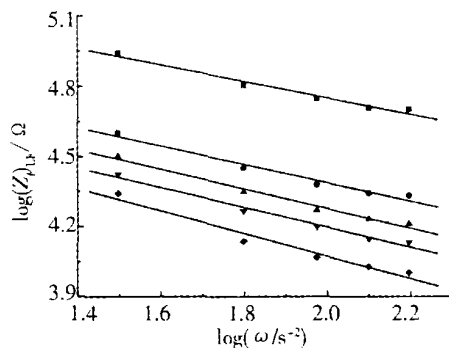


图 8 $\log(Z_t)_{LF}$ 对 $\log \omega$ 关系图

Fig 8 Plots of $\log(Z_t)_{LF}$ against $\log \omega$
 E/V : 0.45, 0.46, 0.47, \blacktriangledown 0.48, 0.49; [DNA] / [Fc] = 5

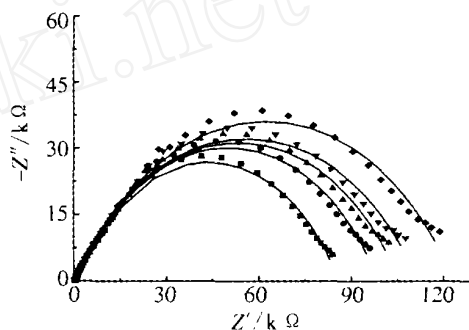


图 9 二茂铁在不同 DNA 浓度下的复数平面阻抗谱

Fig 9 Nyquist plots of 0.2 mmol · L⁻¹ ferrocene as a function of DNA concentration and its fitting results (solid line) $R = [DNA] / [Fc]$: 0, 0.05, 0.5, \blacktriangledown 1, 5 rotation rate: 900 r · min⁻¹, $E = 0.45$ V (vs NHE)

表 2 从图 9 拟合所得的等效电路各元件的数值

Tab 2 Fitting values of the equivalent circuit elements based on the Fig 9

$R = [DNA] / [Fc]$	R_s / k	$Q_1 / \mu F$	n_1	R_{ct} / k	R_{ad} / k	$Q_2 / \mu F$	n_2
0	0.45	0.29	0.70	60.80	24.50	4.18	1.00
$5 \cdot 10^{-2}$	0.34	0.02	0.69	74.80	23.54	4.40	1.00
$5 \cdot 10^{-1}$	0.35	0.01	0.67	89.10	16.23	6.10	1.00
1	0.35	0.01	0.67	100.70	10.55	6.38	1.00
5	0.20	0.01	0.67	110.00	17.00	7.84	1.00

R_s : solution resistance, R_{ct} : charge transfer resistance, R_{ad} : electrochemical absorption-desorption resistance, Q_1 : double layer capacitance, Q_2 : adsorption-desorption capacitance, n_1 and n_2 : dispersion coefficients

应的速率常数, 然后再应用式 (6) 作数据拟合, 又可得该作用产物在条件电位下的速率常数, 经计算, $R = 5$ 时, $k_{E^0}(\text{RDE}) = 3.11 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. 诚然, 如果分别测定 (Fc + DNA) 体系在玻碳电极上于不同转速下的交流阻抗谱, 再根据式 (7) 作关系图 (见图 8), 也同样可求出该体系作用产物在条件电位下的速率常数, 得 $R = 5$ 时, $k_{E^0}(\text{EIS}) = 1.69 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 较之前者略小.

图 9 为 (Fc + DNA) 体系在 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下的复数平面阻抗谱. 如图可见, 该阻抗谱的半圆随 DNA 浓度的增加而增大, 仍以图 3 等效电路对图 9 谱线作数据拟合, 结果如表 2 所列. 表中示明, 随着 DNA 含量的增加, Q_1 减小, 而 R_c 增大, 对此, 作者的解释是: 二茂铁与 DNA 可能发生了沟面结合, 形成的作用产物须要通过 DNA 远程电子传递才能完成二茂铁与电极表面的电子交换过程, 导致这样的氧化反应必须克服更大的能垒和阻力^[15], 从而使 Q_1 减小, R_c 增大. 此外, R_{ad} 随着 DNA 浓度的增大出现先减小而后又有所增大的趋势, Q_2 则逐渐增大, 这可能与 DNA 吸附在玻碳电极上, 进而起到富集二茂铁的作用有关.

3 结 论

1) 二茂铁与小牛胸腺 DNA 的电化学过程存在一定程度的相互作用.

2) 二茂铁及其与 DNA 的作用产物在玻碳电极上的电极过程均由扩散步骤控制. 加入 DNA 后, 峰电位正移, 峰电流和扩散系数都明显减小.

3) 二茂铁及其与 DNA 的作用产物在消除浓差极化后的复数平面阻抗谱均呈现两个电容弧, 并且其电化学反应电阻随 DNA 浓度的增大而增大.

4) 旋转圆盘电极实验和交流阻抗法两种方法分别计算二茂铁条件电位下的速度常数, 发现加入 DNA 后, 条件电位下的速度常数也发生一定程度的减小.

参考文献 (References):

- [1] Silvestri A, Barone G, Ruisi G, et al The interaction of native DNA with iron (III) *N,N*-ethylene-bis(salicylideneimino)-chloride [J]. *J. Inorg Biochem.*, 2004, 98(4): 589 ~ 594.
- [2] Jiang Cai-wu (蒋才武). Synthesis, characterization and DNA binding studies of novel asymmetric tridentate polypyridine ligand and their heteroleptic ruthenium () complexes [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2004, 62(7): 692 ~ 696.
- [3] Zhou Y L, Li Y Z Studies of the interaction between poly (diallyldimethyl ammonium chloride) and DNA by spectroscopic methods [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 233: 129 ~ 135.
- [4] Yang Gong-jun (杨功俊), Xu Jing-juan (徐静娟), Chen Hong-yuan (陈洪渊). Studies on the interaction between catecholamine derivatives and DNA by means of spectroscopic and voltammetric methods [J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 2004, 25(7): 1235 ~ 1239.
- [5] Wang Shu-ling (王树玲), Yu Jun-sheng (于俊生). SERS studies on the interaction of berberine with cDNA [J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 2002, 23(9): 1676 ~ 1679.
- [6] Palanisamy U M, Mallayan P. DNA binding and cleavage activity of [Ru (NH₃)₄ (diimine)] Cl₂ complexes [J]. *Inorg Chim. Acta*, 2004, 357: 901 ~ 912.
- [7] Jiang C W. Chiral diruthenium (II) complexes containing a modified 4, 4'-bipyridine bridging ligand: syntheses, characterization and DNA binding [J]. *Inorg Chim. Acta*, 2004, 357: 3403 ~ 3406.
- [8] Fazlul H, Jun Q Y, Hassan D, et al Studies on activities, cell uptake and DNA binding of four *trans*planar platinum (II) complexes of the form: *trans*-PL (NH₃) Cl₂, where L = 2-hydroxypyridine, imidazole, 3-hydroxypyridine and imidazo (1, 2-) pyridine [J]. *J. Inorg Biochem.*, 2004, 98: 1261 ~ 1270.
- [9] Pérez-Cabrera M, Cervantes G, Moreno V, et al Pd (II) and Pt (II) complexes with aromatic diamines: study of their interaction with DNA [J]. *J. Inorg Biochem.*, 2004, 98: 510 ~ 521.
- [10] Ibrahim M S, Shehata I S, Al-Nayeli A A. Voltammetric studies of the interaction of lumazine with cyclodextrins and DNA [J]. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2002, 28: 217 ~ 225.
- [11] Tang Ping (唐平), Zeng Bai-zhao (曾百肇). Electrochemical behavior of epinephrine at deoxyribonucleic acid modified gold electrodes and influence of lead ion [J]. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2003, 31(6): 641 ~ 645.
- [12] Zhou Jian-zhang (周剑章), Wu Ling-ling (吴玲玲), Dong Li-qin (董丽琴), et al Immobilization of long strand DNA onto gold surface and electrochemical labeling of hybridization of DNA [J]. *Electrochem.*, 2001, 7(3): 276 ~ 280.
- [13] Lü Jia-gen (吕家根), Zhang Zhu-jun (章竹君), Zheng Hu-zhi (郑鹤志). In vivo determination of copper me-

- tabolism in rabbit serum based on a new electrochemiluminescence[J]. *Acta Chim. Sinica*, 2002, 60 (7): 1274 ~ 1278
- [14] Pang D W, Abriña H D. Micromethod for the investigation of the interactions between DNA and redox-active molecules [J]. *J. Anal. Chem.*, 1998, 70(15): 3162 ~ 3169.
- [15] Li Hong (李红), Jiang Xiong (蒋雄), Wang Lei (王雷), et al Electrochemical studies on the interactions of the complex of $\text{Co}(\text{phen})_2\text{TATP}^{3+}$ with DNA at rotating Au-Au electrode[J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 2000, 212(7): 995 ~ 998
- [16] Brett C M A, Oliveira B A M, Serrano S H P. An EIS study of DNA modified electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 44: 4233 ~ 4239.
- [17] Popova L V, Babin V N, Belousov Y A, et al Antitumor effects of binuclear ferrocene derivatives[J]. *Appl Organomet. Chem.*, 1993, 7: 85 ~ 94
- [18] Carter M T, Rodriguez M, Bard A J. Voltammetric studies of interaction of metal chelates with DNA. 2. Tris-chelated complexes of cobalt() and iron() with 1, 10-phenanthroline and 2, 2'-bipyridine [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111(24): 8901 ~ 8911.
- [19] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application* [M], New York: John Wiley and Sons, 1980. 92 ~ 292
- [20] Randriamahazaka H, No 1 V, Chevrot C. Fractal dimension of the active zone for a p-doped poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) modified electrode towards a ferrocene probe[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 556: 35 ~ 42

Electrochemical Impedance Spectrum of Ferrocene at a Rotating Disk Glassy Carbon Electrode and Its Interaction with DNA

CHEN Can-hui¹, LI Hong^{*1}, ZHOU Jian-zhang², LI N Zhong-hua²,
ZHU Wei³, ZHANG Quan-xin³

- (1. *School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, Guangdong, China,*
2. *State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,*
3. *Unit of Molecular Toxicology, Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou 510080, Guangdong, China*)

Abstract: The electrochemical impedance spectrum (EIS) of ferrocene (Fc) at a rotating glassy carbon (GC) electrode and its interaction with calf thymus DNA in Tris-NaCl buffer solution (pH = 7.2) have been investigated by using electrochemical techniques such as rotating disk electrode (RDE), EIS and its data fitting. A plateau of the limiting current for the voltammetric curve and two capacitance arches obtained at the rotating GC electrode are exhibited. The interaction of Fc with DNA is represented by the decrease of limiting diffusion current and the increase of electrochemical reaction resistances with the increase of DNA concentration, respectively. On the other hand, based on the theoretical analysis and data fitting of RDE and EIS, values of the rate constant at the formal potential obtained by RDE are consistent with those by EIS on the rotating GC electrode. At the same time, the rate constant at the formal potential decreases in the presence of DNA.

Key words: Ferrocene, DNA, Rotating disk electrode, Electrochemical impedance spectrum