

• 研究简报 •

锰叶绿素的形成和伏安行为^①

乔 庆 东

(抚顺石油学院应用化学系, 抚顺 113001)

叶绿素广泛存在于绿色植物中, 在光合作用中发挥着重要的生理功能^[1]. 锰离子是植物生长中必需的金属离子之一, 与植物的光化学析氧反应有密切关系^[2]. 系统地研究叶绿素和金属叶绿素的电化学行为^[3]对了解光合作用中金属离子及叶绿素的作用有很大帮助. 我们曾研究了叶绿素、铜叶绿素、锌叶绿素和钴叶绿素的伏安行为^[4], 获得了一些有意义的结论. 本文将对锰叶绿素的形成条件及其在水溶液支持电解质中的电化学还原反应机理进行研究和讨论.

1 实验部分

仪器: 同前文^[5], 测试电位均相对于Ag/AgCl(饱和KCl水溶液)电极, 静态悬汞为工作电极(表面积0.0248 cm²).

试剂: MnCl₂、咪唑及其它试剂均为分析纯. 高纯N₂用于除氧, 石英重蒸水用于配制溶液.

锰叶绿素a的形成: 叶绿素和去镁叶绿素的提取和分离见文献^[5]. 取去镁叶绿素a(1.0 × 10⁻³ mol/L)的乙醇溶液5.0 ml, 加入MnCl₂(0.05 mol/L水溶液)2.0 ml和咪唑(0.1 mol/L)的乙醇溶液1.0 ml, 混合均匀后在70℃水浴上加热2 h, 待溶液由褐色变成绿色后取出进行真空干燥. 沉淀用重蒸水洗涤三次, 以除去未反应的MnCl₂, 再用乙醇溶解和定容, 用分光光度法测其浓度为1.23 × 10⁻⁴ mol/L.

2 结果与讨论

2.1 锰叶绿素a的循环伏安行为

锰叶绿素a(MnChla)是脂溶性分子, 在乙醇和丙酮中溶解. 图1是MnChla在无水乙醇中的可见吸收光谱, 与文献^[7]相符. 锰叶绿素在酸

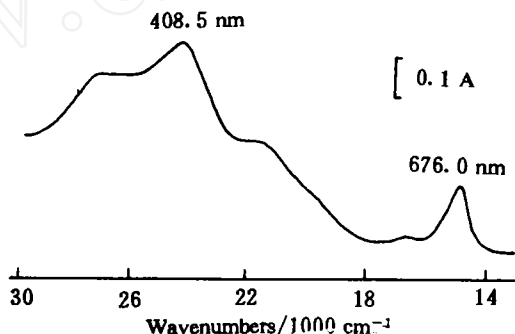


图1 锰叶绿素a的可见吸收光谱

Fig. 1 Visible absorption spectroscopy of manganese chlorophyll a
MnChla (2.5×10^{-6} mol/L) + 乙醇,
光程2.0 cm

① 本文1994-11-28收到, 1994-12-26收到修改稿; 辽宁省科委博士启动基金项目

性、中性和碱性缓冲溶液中, 均有两步电还原反应峰。图2是MnChla和去镁叶绿素(H_2Chla)在弱酸性缓冲溶液中的循环伏安曲线, H_2Chla 在 -0.50 V 和 -1.13 V 有两对还原峰 P_1 和 P_2 (见图2—1), 当与 Mn^{2+} 形成MnChla时, 第一对还原峰 $P_1(-0.50\text{ V})$ 消失, 并在 -0.98 V 产生MnChla的特征还原峰 P_m , 而 H_2Chla 的 P_2 峰(-1.13 V)没有明显变化(图2—2), 其它金属(Mg、Cu、Zn、Fe)叶绿素也有上述相似结果^[4]。锰叶绿素a的还原峰 $P_m(-0.98\text{ V})$ 比相同条件下 Mn^{2+} 的还原峰(-1.41 V)的电位要正许多, 所以当MnChla还原时, $Mn(II)$ 仅做为配合物的中心离子而不参加还原。从图2—2可以看出, P_m 峰的可逆性较差, 在第二次扫描时峰高下降了许多, 同时没有产生去镁叶绿素a的还原峰(图2—1中的 P_1 峰), 这说明MnChla在电还原之后没有发生分解。

2.2 锰叶绿素a的电还原反应机理

锰叶绿素a在汞电极上有很强的吸附能力。从 P_m 峰高和电位扫速的关系中可以看出 P_m 峰是受吸附步骤控制的, 见表1。所以可以用吸附控制条件下的峰电位和电位扫速 v 公式求得该电极反应的速率常数 k_m ^[8], 如式(1):

$$E_{P_m} = E^{\circ'} + b \lg(bk_m) - b \lg v \quad (1)$$

$E^{\circ'}$ 是标准电极电位, $b = 2.303 RT/anF$ 。

表1 扫描速率对 I_p 和 E_p 的影响

Tab. 1 Effect of the scan rates on the I_p and E_p

$v/V \cdot s^{-1}$	0.02	0.05	0.10	-0.20	0.40	0.80	1.60	3.20
$I_{P_m}/\mu A$	0.225	0.440	0.863	1.71	3.09	5.69	9.82	16.9
$-E_{P_m}/V$	0.947	0.963	0.978	0.990	1.005	1.020	1.032	1.053

对表1中的 E_{P_m} 和 v 值进行数据处理, 可得

$$E_{P_m} = -1.022 - 0.045 \lg v \quad (2)$$

将式(2)及由式(1)外推^[9]求得的 $E^{\circ'}$ 值(-0.925 V)代入式(1), 即可求出 P_m 峰的 $an = 1.31$, $k_m = 0.36\text{ s}^{-1}$ 。从 k_m 数值可以看出, P_m 峰的逆性较差, 比去镁叶绿素a的 P_1 峰可逆性($k_1 = 290$

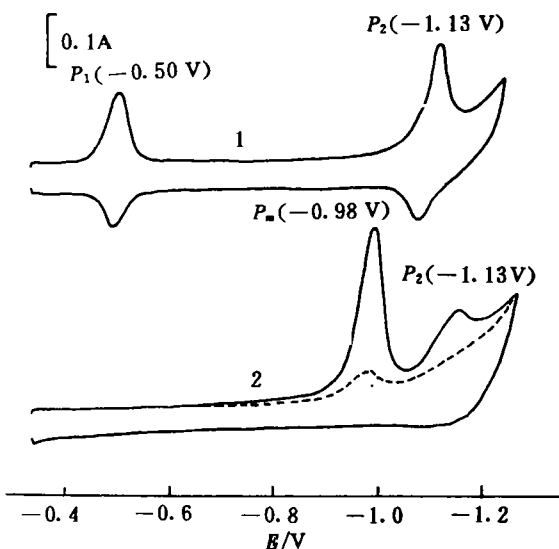


图2 锰叶绿素a和去镁叶绿素a的循环伏安图
pH = 4.90; 1: 底液($0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HOAc-NaOAc}$) + $1.0 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{Chla}$; 2: 底液 + $2.5 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MnChla}$; 电位扫速: $100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电极预吸附时间: 60 s; 虚线(---)表示第二次扫描

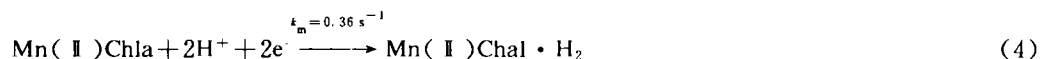
Fig. 2 Cyclic voltammograms of manganese chlorophyll a and pheophytin a

s^{-1})^[4]下降了许多倍.

在相同条件下, H_2Chla 的 P_1 峰面积和 MnChla 的 P_m 峰面积几乎相同, 所以二者应用相同的还原电子数. 而 H_2Chla 的 P_1 峰反应电子已经求得 ($n=2$), 所以 MnChla 的 P_m 峰反应电子数也为 2, 动力学参数 $\alpha=0.65$. 在锰叶绿素 a 的电还原过程中, 溶液的 pH 值也影响 P_m 峰电位, 且有

$$E_{\text{P}_m} = -0.75 - 0.045 \text{ pH} \quad (3)$$

这说明 H^+ 也参加了 MnChla 的电还原过程. 通过上述实验和讨论, 锰叶绿素 a 产生 P_m 峰的反应机理应设想为



即 Mn(II)Chla 分子中的配体得 2e^- 和 2H^+ 还原, 中心离子 Mn(II) 不参加还原, 还原产物不离解. 比较 H_2Chla 和 Mn(II)Chla 的分子结构和伏安行为 (图 2), MnChla 的还原部位可能是配体中的卟啉环.

2.3 锰叶绿素 a 在汞电极上的吸附等温线

在 $0.1 \text{ mol/L HOAc-NaOAc}$ 水溶液中, 锰叶绿素 a 很容易吸附在汞电极上并产生 P_m 峰 (图 2—2). 吸附时间越长, P_m 峰越高, 直到吸附平衡. 表 2 是不同浓度的 MnChla 吸附平衡时的 P_m 峰电流及 P_m 峰曲线所围的电量. 从中可求得锰叶绿素 a 在汞电极上的饱和吸附量 (Q_s) 为 $0.24 \mu\text{C}$. 假定 MnChla 在电极上是单分子层吸附, 则可由式 (5) 求出每个 MnChla 分子在电极上所占的面积 (S_0).

$$S_0 = nFA/Q_s N \quad (5)$$

式中 n 是反应电子数 ($n=2$), A 是汞电极的表面积 ($A=0.0248 \text{ cm}^2$), F 和 N 分别为法拉第和阿佛加德罗常数. 由式 (5) 可求出 $S_0=3.3 \text{ nm}^2$, 此值与文献中叶绿素 a 在金属电极上的单个分子吸附面积 (2.7 nm^2) 相当^[10].

表 2 锰叶绿素的吸附等温线数据

Tab. 2 The absorbing isotherm of manganese chlorophyll a

$[\text{MnChla}]/10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.70
$Q_{\text{P}_m}/10^{-7} \text{ C}$	0.525	0.915	1.31	2.15	2.32	2.35	2.40
$I_{\text{P}_m}/\mu\text{A}$	0.11	0.18	0.24	0.37	0.40	0.41	0.42

The Formation and Voltammetric Behavior of Manganese Chlorophyll

Qiao Qingdong

(Department of Applied Chemistry, Fushun Petroleum Institute, Fushun 113001)

Abstract The formation and voltammetric behavior of manganese chlorophyll were

studied. The electrochemical reduction mechanism of Mn chlorophyll a (MnChla) in aqueous solution was investigated and discussed. During the electroreduction of MnChla, the porphyrin ring was singly reduced with 2 electrons and the Mn^{2+} ion remained its original state. The reduction rate constant $k_m = 0.36/\text{s}$ was gained.

Key words Manganese, Chlorophyll, Cyclic voltammetry, Electrochemistry

References

- 1 Hugo S. *The Chlorophylls*. Fla: CRC Press, 1991
- 2 梅镇安, 孙琦, 容寿榆. 光合作用. 北京: 北京大学出版社, 1987: 595
- 3 乔庆东. 叶绿素和金属叶绿素的电化学研究. 抚顺石油学院学报, 1994, 14(3): 23
- 4 乔庆东. 博士学位论文. 北京: 北京大学化学系, 1992
- 5 乔庆东, 高小霞. 水溶液中 meso-四(4-磺苯基)卟啉二聚体的形成和伏安行为研究. 化学学报, 1994, 52(6): 595
- 6 Stain H H, Katz J. Spectral Absorption Properties of Ordinary and Fully Deuteriated Chlorophylls a and b. *Biochim. Biophys. Acta*, 1963, 75: 306
- 7 渡边正, 小林正美. Chlorophylls as Functional Molecules in Photosynthesis. 日本化学会志, 1988, 4: 363
- 8 Laviron E. Adsorption, Autoinhibition and Autocatalysis in Polarography and in Linear Potential Sweep Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, 1974, 52: 355
- 9 丁世家, 张祖训. 线性变位极谱法XIV. 配位吸附准可逆波电化学参数的测定. 化学学报, 1991, 49(5): 488
- 10 Khanova L A, Tarasevich M R. Electrochemistry and Photoelectrochemistry of Chlorophyll on a Metallic Electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 227: 115