

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G01N 27/30

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00121846.8

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306205A

[22]申请日 2000.7.26 [21]申请号 00121846.8

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 刘建允 程 龙 董绍俊 刘柏峰

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书2页 说明书3页 附图页数0页

[54]发明名称 氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法

[57]摘要

本发明提供一种氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法。将带有氨基的化合物及含7,10,12个碳原子的长链二氮化合物溶解到无水乙醇溶液、无水乙腈溶液或碱性水溶液中,加入支持电解质,将电极放于该电解液中进行循环伏安扫描,即得到氨基化的碳电极。由于修饰剂与电极表面共价连接,以单层的形式固定在电极表面,单层膜结构均匀,重现性好,稳定性更优于修饰的金电极。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，其特征在于将修饰剂 4-氨基苯甲酸，4, 4'-二(n-氨基丙基)紫精分别溶于 0.1 M 高氯酸锂的无水乙醇溶液，将修饰剂 4-氨基吡啶，4-氨基丁基磷酸分别溶于 0.1M 氢氧化钠水溶液，将修饰剂 3, 4-二羟基苜氨，1, 7-庚二氨，1, 10-癸二氨，1, 12-二氨基十二烷分别溶于 0.1M 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液，修饰剂的浓度为 1 ~ 100 mM；在室温下把干净的碳电极：玻璃碳、碳纤维、石墨电极，浸入到上述电解质溶液中，将碳糊电极浸入到电解质水溶液中作为工作电极，铂片作为对电极，无水乙醇及乙腈溶液中以 Ag/Ag^+ 为参比电极，水溶液中以 Ag/AgCl 为参比电极，在 0 ~ 1.4 V 电位范围内，在 10 ~ 100 mV s^{-1} 的扫速下进行循环电位扫描 2 ~ 70 分钟，取出冲洗，再用乙醇或水超声清洗，即得到有羧基，氨基，磷酸基，吡啶或紫精官能团的单分子膜碳电极。

2. 如权利要求 1 所述的氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，其特征在于将修饰剂 4-氨基苯甲酸溶于 0.1 M 高氯酸锂的无水乙醇溶液。

3. 如权利要求 1 所述的氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，其特征在于将修饰剂 4, 4'-二(n-氨基丙基)紫精溶于 0.1 M 高氯酸锂的无水乙醇溶液。

4. 如权利要求 1 所述的氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，其特征在于将修饰剂 4-氨基吡啶，溶于 0.1M 氢氧化钠水溶液。

5. 如权利要求 1 所述的氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，其特征在于将修饰剂 4-氨基丁基磷酸溶于 0.1M 氢氧化钠水溶液。

6. 如权利要求 1 所述的氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，其特征在于将修饰剂 4-二羟基苜氨溶于 0.1M 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液。

7. 如权利要求 1 所述的氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，其特征在于将修饰剂 1, 7-庚二氨溶于 0.1M 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液。

8. 如权利要求 1 所述的氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，其特征在于将修饰剂 1，10-癸二氨溶于 0.1M 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液。

9. 如权利要求 1 所述的氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，其特征在于将修饰剂 1，12-二氨基十二烷溶于 0.1M 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液。

说明书

氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法

本发明属于氨阳离子自由基在碳电极表面修饰单层膜的制备方法。

化学修饰电极是近二十多年来在电化学和电分析化学中较活跃的研究领域。在所用的电极材料中，碳电极与其它贵金属 Pd、Ag、Au 等电极相比，由于有更宽的电位窗，更负的氢析出电位，因而其表面修饰成为电化学工作者研究的重点。碳电极的修饰通常采用滴涂或物理吸附法 [N. Oyama, K. B. Yap, F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., 1979, 100, 233]，一般修饰前必须进行强氧化或强还原预处理来增加碳电极表面活性，例如，Paleček 等将 β -二茂铁二胺吸附到石墨电极表面，但吸附物不够牢固 [E. Paleček, F. Jelen, C. Teijeiro, V. Fucik, T. M. Jovin, Anal. Chim. Acta, 1993, 273, 175]。用共价键合法例如引入氧基、氨基、卤基等修饰的碳电极较稳定。但进行共价键合的过程中对电极表面的预处理要求苛刻，后继的表面有机合成步骤繁琐，很难获得预计的结果 [S. Mazur, T. Matusinovic, K. Camman, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 3888]。

最近，自由基接枝法是用来修饰碳电极的较好的方法。Allongne 等采用重氮盐的电还原形成阴离子自由基，从而以单层的形式与碳电极表面共价接枝 [P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebarme, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 201]。但修饰剂仅局限于重氮盐化合物，而且修饰剂不稳定，在电化学过程中本身易分解。

本发明的目的是提供一种氨阳离子自由基修饰碳电极单层膜的制备方法，即将带有氨基的化合物溶解到无水乙醇溶液、无水乙腈溶液或碱性水溶液中，加入支持电解质，将电极放于该电解液中进行循环伏安扫描，即得到氨基化的碳电极。

在电氧化过程中，修饰剂的氨基首先失去一个电子生成氨阳离子自由基，该活性自由基与电极表面的碳原子发生亲电加成反应，生成碳氮共价键。由于修饰剂与电极表面共价连接，这样制备出的化学修饰碳电极稳定，化学修饰剂以单层的形式固定在电极表面。所选择的修饰剂广泛，适合于多种胺类化合物。制备方法简单，施加的电位温和，不会破坏电极表面，并适用于多种碳材料。而且单层膜结构均匀，重现性好，稳定性更优于修饰的金电极。

本发明采用以下的修饰步骤：

将修饰剂 4-氨基苯甲酸, 4, 4'-二(n-氨基丙基)紫精分别溶于 0.1 M 高氯酸锂的无水乙醇溶液, 将修饰剂 4-氨基吡啶, 4-氨基丁基磷酸分别溶于 0.1M 氢氧化钠水溶液, 将修饰剂 3,4-二羟基苄氨, 1, 7-庚二氨, 1, 10-癸二氨, 1, 12-二氨基十二烷分别溶于 0.1M 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液, 修饰剂的浓度为 1 ~ 100 mM; 在室温下把干净的碳电极: 玻璃碳、碳纤维、石墨电极, 浸入到上述电解质溶液中, 将碳糊电极浸入到电解质水溶液中作为工作电极, 铂片作为对电极, 无水乙醇及乙腈溶液中以 Ag/Ag^+ 为参比电极, 水溶液中以 Ag/AgCl 为参比电极, 在 0 ~ 1.4 V 电位范围内, 在 10 ~ 100 mV s^{-1} 的扫速下进行循环电位扫描 2 ~ 70 分钟, 取出冲洗, 再用乙醇或水超声清洗, 即得到有羧基, 氨基, 磷酸基, 吡啶或紫精官能团的单分子膜碳电极。

本发明所述的氨阳离子自由基法修饰碳电极, 制备方法简单、快速。修饰前电极无需进行强酸、强碱或高电位下活化预处理, 一步完成, 扫描时间短。修饰条件温和。采用乙醇、乙腈或碱性水溶液作溶剂, 扫描电位适中, 对电极无损害。由于在循环扫描过程中目的化合物的氨基于电极表面形成碳氮共价连接, 因此所形成的修饰膜较稳定。且修饰膜在电极上为一平整、均匀的单分子膜。制备的重现性好。由于采用碳电极, 与贵金属电极相比, 电位窗较宽, 可研究的对象较广泛。

本发明提出的碳电极上的修饰膜, 在一定的酸度条件下, 可提供富含电荷的离子化基团, 或其它功能团, 从而为带电荷物质或生物分子等的电化学及其它性质的研究提供了一个较好的前体基膜, 促进生物传感器, 材料等的研究和开发。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1:

4-氨基苯甲酸修饰玻璃碳电极。将干净的玻璃碳电极放入 10 mM 4-氨基苯甲酸 + 0.1 M 高氯酸锂的无水乙醇溶液中。用 Ag/Ag^+ 为参比电极在 0 ~ +0.9 V 电位范围内, 以 10 mV s^{-1} 的扫速循环电位扫描 30 分钟。取出电极冲洗, 再以乙醇及水分别超声清洗, 即制得 4-氨基苯甲酸单层膜修饰电极。

实施例 2:

4-氨基吡啶修饰碳糊电极。将新制备的碳糊电极放入 50 mM 4-氨基吡啶 + 0.1 M 氢氧化钠水溶液中, 用 Ag/AgCl 为参比电极在 0 ~ +1.0 V 电位范围内, 以 50 mV s^{-1} 的扫速进行循环电位扫描 7 分钟。取出电极, 用水冲

洗，即制得 4-氨基吡啶修饰碳糊电极。

实施例 3:

1,7-庚二胺修饰玻碳电极。配制 100 mM 1,7-庚二氨 + 0.1 M 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液。将干净的玻璃碳电极放入该电解液中，用 Ag/Ag^+ 作为参比电极在 0 ~ +1.2 V 电位范围内，以 80 mV s^{-1} 的扫速进行循环电位扫描 2 分钟。取出电极冲洗，再以乙醇及水分别超声清洗，即制得烷基二氨单层修饰玻璃碳电极。

实施例 4:

1,10-癸二胺修饰玻碳电极。配制 100 mM 1,10-癸二氨 + 0.1 M 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液。以下同实施例 3。

实施例 5:

1,12-二氨基十二烷修饰玻碳电极。配制 100 mM 1,12-二氨基十二烷 + 0.1 M 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液。以下同实施例 3。

实施例 6:

4,4'-二(n-氨基丙基)紫精修饰石墨电极。将干净的石墨电极放入 5 mM 4,4'-二(n-氨基丙基)紫精+高氯酸锂的无水乙醇溶液中，用 Ag/Ag^+ 为参比电极，在 0 ~ 1.0 V 电位范围内，以 20 mV s^{-1} 的扫速进行循环电位扫描 60 分钟。取出电极冲洗，再以乙醇及水分别超声清洗，即制得紫精修饰石墨电极。该紫精修饰电极可作为电子媒介体用于研究其与脱氢酶及其它蛋白质的相互作用。

实施例 7:

4-氨基丁基磷酸修饰碳纤维电极。配制 1 mM 4-氨基丁基磷酸+0.2 M NaOH 水溶液。将干净的碳纤维电极放入该电解液中，用 Ag/AgCl 作为参比电极，以 20 mV s^{-1} 的扫速在 0 ~ +1.4 V 电位范围内进行循环电位扫描 70 分钟。取出电极，用水超声清洗，即制得 4-氨基丁基磷酸修饰碳纤维电极。

实施例 8:

3,4-二羟基苄氨修饰石墨电极。将干净的热解石墨电极放入 70 mM 3,4-二羟基苄氨 + 高氯酸四丁基胺的无水乙腈溶液中，用 Ag/Ag^+ 为参比电极，在 0 ~ +1.4 V 电位范围内，以 100 mV s^{-1} 的扫速进行循环电位扫描 28 分钟。取出电极冲洗，再以乙醇及水分别超声清洗，即制得 3,4-二羟基苄氨修饰石墨电极。