

ATP 表面配合物化学修饰电极的 electrochemical 性质研究

吴也凡 曾 定

(厦门大学生物系 厦门 361005)

洪 亮 林国栋

(厦门大学化学系)

关键词 ATP, 钒, 化学修饰电极

Hight 等^[1]在 VO^{2+} -ATP 等溶液体系中发现,当络合物被 H_2O_2 氧化时,极大地促进了被络合活化的 ATP 的水解。在这个电子传递与 ATP 水解相偶联的过程中,电子传递的途径是否流经 ATP 的磷酐键导致 ATP 水解这个问题仍不清楚。为阐明这个问题,我们设计了 ATP 表面配合物化学修饰电极,通过电化学性质的研究,可作为了解电子传递途径的一个渐进过程。

电化学实验所用的电解池为三电极系统。用过渡金属表面配合物修饰电极作工作电极,饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极, Pt 片作辅助电极。池内用烧结玻璃将工作电极与辅助电极室隔开。用修改的 Baginski 钼蓝法测 $\text{Pi}^{[2]}$ 。

在 KClO_4 (20mmol/L, pH7) 的电解质水溶液中,在 +0.4—-1.12V 范围内,以石墨

为基底的化学修饰电极 $\text{---N} \equiv \text{C} \begin{smallmatrix} \text{S}^- \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ 的循环

伏安曲线无氧化还原电流峰。该含有机硫配体的钒表面配合物化学修饰电极经数次反复扫描,只能在 -0.38V 处观察到一稳定的氧化电流峰(扫描速度: $60\text{mV} \cdot \text{S}^{-1}$)。在上述溶液中加入 ATP (pH = 7),使得原氧化电流峰负移到 -0.60V。电极基底在电化学极化过程中是化学惰性的。通过调控外加电位的方法对表面配合物反复地进行电化学极化,可不通过 ATP

的磷酐键而仅仅通过表面配基 $\text{---N} \equiv \text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$

从中心钒离子取出或输入电子,由此可考察中心络离子在价态交替变化的过程中,是否促进了 ATP 的水解。实验结果表明,在含 ATP 分别为 0.1mmol/L, 1mmol/L 和 2mmol/L 的 KClO_4 电解质水溶液中,在 +0.4~-1.12V 电位之间以 $60\text{mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 的扫描速度反复极化 10

小时,没有促进 ATP 的水解。当 $\text{---N} \equiv \text{C} \begin{smallmatrix} \text{S}^- \\ \text{S} \end{smallmatrix}$

分别与 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、钼酸根以及原子簇 $[\text{Mo}_3\text{OCl}_6\text{Ac}_3]^{3-}$ 等络合后,再在电解质中加入 ATP,在与上述报道相同的极化条件下,都没有促进 ATP 的水解。以上实验结果表明,当电子不经过 ATP 的磷酐键而仅仅通过中心络离子价态变化的极化作用,不会促进 ATP 的水解。在需要能量驱动的生化体系中,许多电子传递过程都同 ATP 中的磷酐键的水解断裂相偶联,这一偶联过程有可能是通过电子流经共轭的磷酐键而实现的。

参 考 文 献

- 1 Haight G P et al. *J Chem Soc Commun Chem*, 1985; 488
- 2 Baginski G S et al. *Clin Chim Acta*, 1967; 15: 155

[本文于 1991 年 2 月 7 日收到,

3 月 11 日修回]