

琥乙红霉素的液/液界面电化学研究¹

韩玉洁 徐 忠 陈 平 (黑龙江商学院基础部, 哈尔滨 150076)

摘要 用循环伏安法(CV)研究了抗生素类药物琥乙红霉素在水/硝基苯界面的转移行为, 论证了界面转移机制, 计算了与界面行为有关的理化参数。

关键词 琥乙红霉素 循环伏安法 水/硝基苯界面 质子转移

液/液界面电化学是近年来电化学研究中十分活跃的领域之一, 对模拟研究生物膜上离子转移的

化学热力学和动力学基础具有积极意义^[1,2]。由于药物在生物膜传递过程中起着十分重要的作用, 其

1 本文为黑龙江省自然科学基金资助项目

液/液界面电化学研究近年来也在广泛开展,这对正确认识及模拟生物膜上的传递过程,认识药理和药效作用有重要意义。

Koryta 和汪尔康等研究了一些 抗生素 在水/硝基苯界面的电化学行为^[3-6],我们在此基础上进一步深入研究了琥乙红霉素推动质子在水/硝基苯界面转移的过程,论证了有关离子的转移机制,计算了有关界面转移的理化参数并探讨了用液/液界面电化学方法分析琥乙红霉素的可能性。

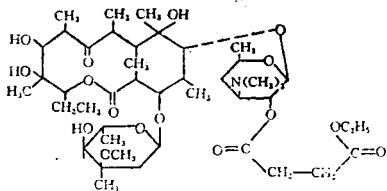


图 1 琥乙红霉素的结构式

1 实验部分

1.1 试剂

有机相为硝基苯,水相和有机相的基础电解质分别为 0.01 mol/L 氯化锂(LiCl)和 0.01 mol/L 四苯硼酸四丁基铵(TBATPB);水相和有机相的参比溶液分别为 0.01 mol/L LiCl 和 0.01 mol/L 氯化四丁基铵(TBACL)琥乙红霉素为吉林省药品检验所提供的标准品,所有试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水,水相溶液的 pH 值用广范围 Britton-Robinson(B-R)缓冲溶液调节。

1.2 仪器

伏安测定用四电极恒电位测试仪(江苏电分析仪器厂研制),图形记录采用 LJ4711 型 x-y 函数记录仪(沈阳精密仪器厂生产),电解池为自制的四电极电解池,测量电解池可表示为,所有实验均在室温下进行,文中所有电位测定值均相对于 TBA⁺ 的相界参比电位, $E_{TBA^+} = -0.248 V$ 。

Ag/AgCl	Pt	Pt	AgCl/Ag
0.01mol/L LiCl	0.01mol/L LiCl	0.01mol/L TBATPB	0.01mol/L TBACL
RE ₁	样品 + B-R W 相	NB 相	RE ₂

2 结果和讨论

2.1 琥乙红霉素的 W/NB 界面循环伏安行为

图 2 为琥乙红霉素在不同浓度下推动质子在 W/NB 界面上转移的循环伏安图。

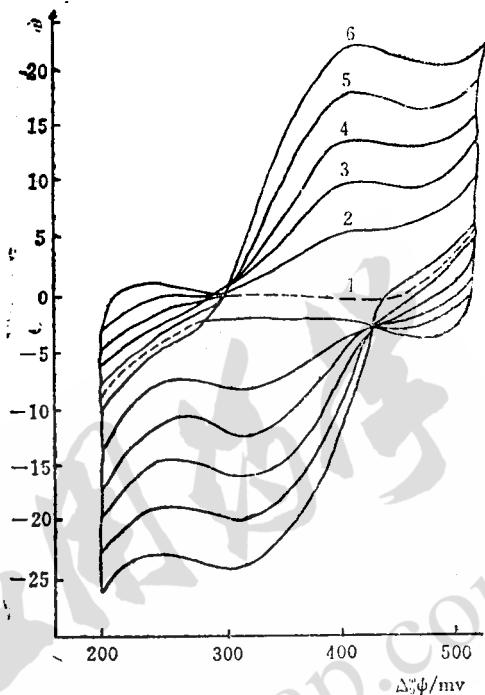


图 2 琥乙红霉素在不同浓度的 CV 曲线

W相: 0.01 mol/L LiCl, pH=7 B-R 缓冲液 + 样品
NB相: 0.01mol/L TBATPB, 扫速: 0.06 v/s
浓度(mg/L): 1-0、2-60、3-120、4-180、5-240、6-300

当琥乙红霉素不存在时,无论水相 pH 怎样改变,在电位窗内只有微小残余电流通过界面,当水相 pH 值为 2~9 时,油相或水相中加入琥乙红霉素引起一个明显的转移峰。当水相 pH 小于 2 或大于 9 时,这个峰移到电位窗外,与基础电解质转移峰重迭,观察不到。在实验条件下,循环伏安图的峰电位($\Delta_0^w \varphi_P$)与扫描速度无关,峰电流(I_P)与扫描速率(V)的平方根成正比关系。

实验发现,阳极峰电位与阴极峰电位之差约为 60 mV,峰电位($\Delta_0^w \varphi_P$)及半波电位($\Delta_0^w \varphi_{1/2}$)与体系其它组份的浓度无关,当水相 pH>6 时, $\Delta_0^w \varphi_{1/2}$ 随 pH 增加而增加, $\Delta_0^w \varphi_{1/2} \sim \text{pH}$ 曲线的斜率为 59 mV/pH。

在实验条件下,扫描速度在 0.005~0.14 V/S 范围内,循环伏安图的峰电流(I_P)与体系其它组份

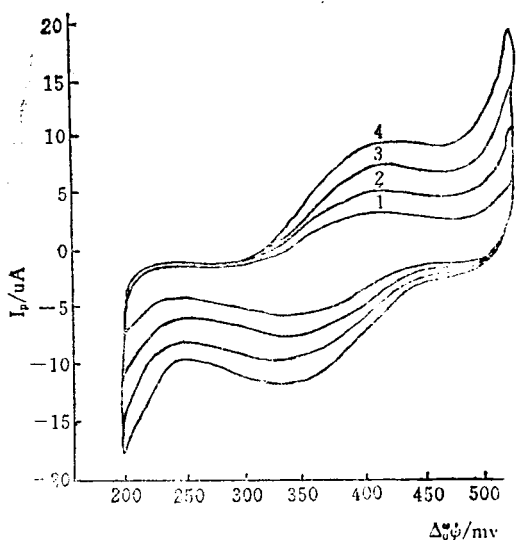


图3 不同扫速下琥乙红霉素的 CV 曲线

W相: 60 mg/L 琥乙红霉素, pH=7 B-R 缓冲液

NB相: 0.01 mol/L TBATPB

扫速(v/s): 1—0.016, 2—0.036, 3—0.064, 4—0.1

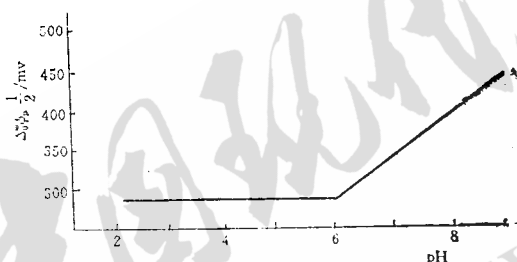


图4 $\Delta_0^w \varphi_{\frac{1}{2}}$ 与 pH 的关系曲线

W相: 120 mg/L 琥乙红霉素 + 0.01 mol/L LiCl

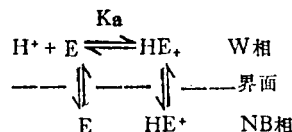
B-R 缓冲液

NB相: 0.01 mol/L TBATPB, 扫描速度: 0.06 v/s

的浓度无关,却随着琥乙红霉素浓度(C_E)的增大而线性增大,在 0.05 mg/L~0.8 mg/L 浓度范围内, I_P 与 C_E 呈线性关系。

2.2 界面离子转移的机制

从结构式(图1)可见,琥乙红霉素具有大环内酯结构,侧链上的氮原子作为碱基可与质子结合,形成质子化琥乙红霉素。以上实验表明界面上的电化学反应是一个单位正电荷的转移,且为扩散控制的电化可逆过程。其转移机制可作如下表示,



由前述实验可知, HE^+ 的转移 CV 峰电流 (I_P) 与转移离子浓度 (C_E) 成良好的线性关系, 据此可以进行水溶液中 HE^+ 离子的定量分析测定。

2.3 与界面转移过程有关的理化参数

根据 Homolka^[7] 等人的理论, I_P 和 $\Delta_0^w \varphi_{\frac{1}{2}}$ 等

可表示为:

$$I_P = 0.4463 F A C_E D^{1/2} (FV/RT)^{1/2}$$

$$\Delta_0^w \varphi_{\frac{1}{2}} = \Delta_0^w \varphi_{H^+}^0 + 2.3(RT/F) \cdot (pH - \lg K_a)$$

$$\Delta_0^w \varphi^0 = \Delta_0^w \varphi_{\frac{1}{2}} + \Delta_0^w \varphi_{TBA^+} + 0.02851 g \frac{D_W}{D_{NB}}$$

A: 电解池面积 D: 扩散系数

Y: 扫描速度 K_a : 稳定常数

将实验数据代入以上公式可求得琥乙红霉素推动质子在 W/NB 界面转移的理化参数, 计算结果半波电位 $\Delta_0^w \varphi_{\frac{1}{2}}$ 为 270 mV, 扩散系数 D_W 为 4.7×10^{-7} , D_{NB} 为 2.4×10^{-7} , 稳定常数 $\lg K_a$ 为 7.1, 标准电位 $\Delta_0^w \varphi^0$ 为 22 mV, 标准自由能 $\Delta_0^w G^0$ 为 -2.1 kJ/mol。这些数据有助于对药物的药理、药效的深入认识。

参 考 文 献

- 1 汪尔康, 刘玉清, 孙志胜等. 液/液界面电分析化学研究. 电分析化学, 1987, 1(1):8.
- 2 Samea, et al. J. Electroanal. Chem, 1983, 45:213
- 3 Koryta, et al. Antibiotiki 1983, 28:810
- 4 俞泽穆, 赵宇光, 郭渡等. 麦迪霉素的油/水界面循环伏安法研究. 应用化学, 1991, 8(3):33
- 5 郭渡, 汪尔康. 油/水界面电解研究抗生素及其在分析测试中的应用. 药学学报, 1989, 24(4):312.
- 6 王山明, 俞泽穆, 汪尔康. 两种喹啉类药物在水/硝基苯界面循环伏安研究. 化学学报, 1994, 52:76.
- 7 Homolka, et al. J. Electroanal. Chem., 1982, 138:29.

收稿日期: 1996-06-13

Electrochemical Study of Erythromycin Ethylsuccinate Transferring Across
the Liquid/Liquid Interface

Han Yu-jie, Xu Zhong, Chen Ping

(Basic course Department, Heilongjiang Commercial College, Harbin, 150076)

Abstract Proton Transfer across water/nitrobenzene interfaces facilitated by erythromycin ethylsuccinate has been studied using cyclic voltammetry. Transfer mechanisms were demonstrated and parameters related to interfacial behaviour were calculated.

Key words Erythromycin ethylsuccinate, Cyclic voltammetry, Water/nitrobenzene, Proton transfer

(on page 21)