

# اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین در محلولهای آبی با استفاده از ولتاومتری چرخه

دکتر عباسعلی رستمی - محمد وکیلی

انستیتوی شیمی - دانشگاه مازندران - بابلسر

همراه بوده و به صورت آزاد یافت  
می‌شوند(۱).

کاتابولیسم پورین‌ها و مشتقان آنها که به طور  
بدن صورت می‌گیرد عموماً شامل یک سری وا-  
پیچیده‌های در پی از قبیل اکسیداسیون و هیدرولیز می‌  
انجام این پدیده‌های طور طبیعی در سیستم‌های بیولو-  
حدود زیادی مورد قبول بیولوژیستها بوده ولی مکانیزم  
واکنشها ناشناخته می‌باشد. بررسی اکسیداسیون  
الکتروشیمیائی پورین و مشتقان آنها در آزمایشگاه  
کمک بسیار موثری در روشن کردن مکانیزم اکسیداسیون  
بیولوژیکی این ترکیبات باشد(۳).

اکسیداسیون الکتروشیمیائی گوانین (A) از سال  
موردن ترجمه قرار گرفت. در آن سال درای هrst (۱)

اکسیداسیون این ماده را با استفاده از الکتروپی-  
گرافیت، PGE و در محلول آبی استیک اسید ای-

بررسی قرار داد(۴). ولتاومگرام چرخه‌ای حاصله داش-  
تشان داده شده است. درای هrst در ارائه مکانیزم

نمود که گوانین ابتدا در یک فرآیند  $-2e^- - 2H^+$  گوانین (B) اکسید شده و سپس این ترکیب با عبور

واسطه دی‌ال (C) به محصولات تبدیل می‌شود. نتیجه این

چرخه‌ای گوانین با غلظت  $1 \text{ mM}$  در محلول با فاصله  
قدرت یونی  $5/0$  و در  $pH = 7$  که در سال ۱۹۸۱ معرفی شد

هرست و همکارانش (۵) ارائه شد نیز مشابه که

## چکیده:

اکسیداسیون الکتروشیمیائی گوانین در محیط بافر فسفات  
آبی با قدرت یونی  $5/0$  در pHهای مختلف و در دمای  $25^\circ\text{C}$   
با استفاده از الکتروپیرولیتیک گرافیت (PGE) مورد مطالعه  
قرار گرفت. پتانسیل و شدت جریان پیکهای اکسیدی مشاهده  
شده با استفاده از ولتاومتری چرخه‌ای (CV) بستگی به pH  
محیط داشته و مطالعه تاثیر سرعت روش بر اولین پیک  
اکسیدی میان غیر برگشت پذیر بودن اکسیداسیون گوانین در  
محیط آبی می‌باشد. تتابع حاصل از این پژوهش، منجر به ارائه  
شواهد جدیدی برای مکانیزم اکسیداسیون گوانین در  
محلولهای آبی شده است.

## واژه‌های کلیدی:

گوانین (2- آمینو- 6- اکسی پورین)، اکسیداسیون  
الکتروشیمیائی

KEY WORDS: Guanine (2- amino- 6- oxy Purine),  
Electrochemical oxidation

## مقدمه:

پورین‌ها از جمله ترکیبات مهمی هستند که در بدن هر  
موجود زنده‌ای وجود دارند و معمولاً با مولکولهای بزرگ

### بخش تجربی:

مواد به کار رفته

گوانین ۹۸٪ خالص از شرکت مرك، نمکهای فسفات و اسید فسفریک با خلوص بالا از شرکت فلوكا، فروسایند پتانسیم ۹۹/۵٪ خالص از شرکت فلوكا و الکترودگرافیت پیرولیتیک از شرکت پیفیز.

### دستگاه‌ها:

دستگاه‌های بکار رفته عبارتند از:

پتانسیوامتر - گالوانوامتر مدل ۳۵-۲ PJT از شرکت تاکوسول، دستگاه تولید کننده سیگنال مثلثی و مستطیلی مدل GSTP4 از شرکت تاکوسول، ثبات Y-X از کمپانی یاکوگاوا و اسیلسکوپ مدل ۱۷۱۵A از شرکت هیولت پکارد(200)

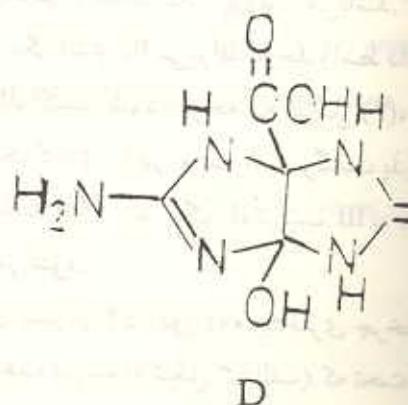
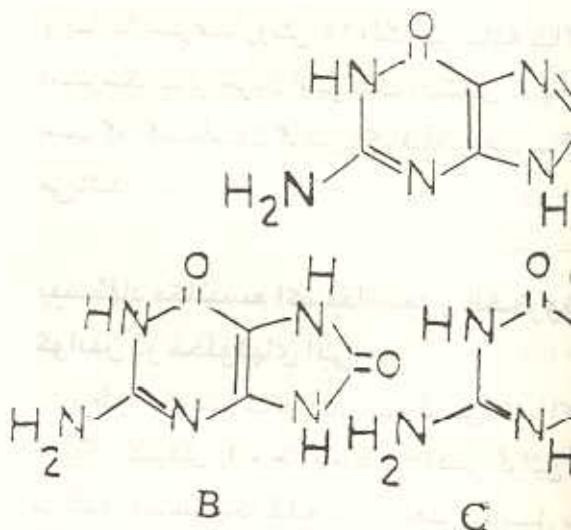
MHZ)

برای مطالعه اکسیداسیون کتروشیمیایی گوانین توسط ولتاومتری چرخه‌ای، از سل سه الکترودی (شکل ۲) استفاده شده است. در کلیه آزمایشات از الکترود اشعاع شده کالومل، SCE، به عنوان الکترود مرجع، سیم پلاتین به عنوان الکترود کمکی و میکروالکترود پیرولیتیک گرافیت(PGE)، به عنوان الکترود کار استفاده شده است.

میکروالکترود PGE را براساس روش درای هرست والوینگ (Elving)(V) تهیه و مساحت آن با استفاده از رفتارکتروشیمیایی  $K_4Fe(CN)_6$ ،  $4.4 \text{ mm}^2$  تعیین گردید(8). قبل از انجام هر آزمایش باید سطح میکروالکترود تمیز گردد، برای این مظور معمولاً "از کاغذ سمباده سیلیکون کاربید ۶۰۰" گریت (grite) استفاده می‌نمایند. اما در این پژوهش علاوه بر کاغذ سمباده فوق از کاغذ سمباده ۲۴۰ گریت که دارای سطح خشن تری نسبت به کاغذ سمباده ۶۰۰ گریت است، نیز استفاده شد. با استفاده از کاغذ سمباده ۲۴۰ گریت، پیکهای اکسیدی جدیدی مشاهده گردید که پتانسیل ظهور و شدت آنها بستگی به pH محیط داشت.

گوانین را در محلول بافر فسفات با قدرت یونی pH=۶، مورد بررسی قرار داده است که ولتاومگرام صل مشابه شکل (۱) می‌باشد(6). گوبال در ازانه نهاد نموده است که گوانین ابتدا به -۸-اکسی شده و سپس این ترکیب از حد واسط D می‌گذرد تجربی برای تشکیل این حد واسط ارائه ننموده

وهش، با توجه به پیکهای جدید مشاهده شده در رخده‌ای گوانین، و محصولات نهائی شناخته شده هرست و گوبال (۶ و ۴) مکانیسم جدیدی برای نکتروشیمیایی گوانین در محلولهای آبی ارائه



آنها را می‌توان بخاطر کاربرد کاغذ سمباده ۲۴۰ گرت داد زیرا که استفاده از کاغذ سمباده خشن، باعث خشنتر شدن سطح الکترود کار شده و در نتیجه سطح زیادتری برای پایداری حد واسطه‌های الکتروواکتیو ایجاد می‌نماید (۱۱). تأثیر غلظت گوانین بر روی شدت جریان اولین اکسیدی در شکل (۴) نشان داده شده است. کاهش منحنی با افزایش غلظت مربوط به تمایل جذب قوی گوانین سطح الکترود می‌باشد (۱۲). این جذب باعث مشاهده دیک اکسیدی در ولتاوموگرام چرخه‌ای گوانین بر روی الکترود خشن می‌شود. مشاهده دومین دیک اکسیدی اکسیداسیون الکتروشیمیایی اوریک اسید نیز به جذب اوریک اسید روی الکترود خشن نسبت داده شده است (۱۳).

مطالعه تأثیر جذر سرعت روش<sup>۱/۷</sup> در محدوده سرعت روش ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه با استفاده از ثبات ویا با سرعت روش ۱۰ ولت بر ثانیه با استفاده اسیلوسکوپ بر جریان اولین دیک اکسیدی ( $E_{pa1}$ ) نشان است که اکسیداسیون گوانین یک فرآیند غیر برگشت‌پذیر باشد.

**پیشنهاد مکانیسم اکسیداسیون الکتروشیمی گوانین در محلولهای آبی:**

بر طبق مکانیسم شکل (۵)، ابتدا گوانین (I) با اکسید در یک اکسیدی  $\text{H}_2\text{O}_2$  به حد وسط ۸-اکسی گوانین (II) تبدیل شود. همانطوریکه گفته شد کاهش پتانسیل پیک افزایش pH بخاطر از دست دادن پروتون می‌باشد. ۸-اکسی گوانین در اثر یک آندی  $\text{H}_2\text{O}_2$  می‌تواند به حد وسط دای (Diimine), III، اکسید شود با توجه به شکل (۳)، مشاهده شود که یک کاتدی  $\text{H}_2\text{O}_2$  در حالت شبه برگشت پذیریها آندی  $\text{H}_2\text{O}_2$  می‌باشد لذا در اثر یک  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، ترکیب III به ۸-اکسی گوانین احیاء می‌شود.

در pHهای کمتر از ۴ در دور دوم ولتاومتری چرخه‌ای آندی  $\text{H}_2\text{O}_2$  مشاهده می‌شود (شکل ۳-الف). که تحت ظرف

لازم به ذکر است که برای تهیه کلیه محلولها در این پروژه از آب سه بار تقطیر شده استفاده گردید.

### بحث و بررسی نتایج:

مطالعات ولتاومتری چرخه‌ای:

ولتاومتری چرخه‌ای محلول  $2\text{mM}$  گوانین در pHهای مختلف از نمکهای بافر فسقات با قدرت یونی  $0.5 \mu\text{M}$  که بر طبق روش کریستین (Christian) و پوردی (Purdy) تهیه شده بود (۹)، مورد مطالعه قرار گرفت. روابط خطی بین پتانسیل اولین دیک اکسیدی ( $E_{pa1}$ ) و پیکهای احیائی  $\text{H}_2\text{O}_2$  بر حسب pH (شکل ۳) در محدوده pH ۹-۲ بر طبق معادلات زیر وجود دارند.

$$E_{pa1} = 1.235 - 0.075 \cdot \text{pH} \quad (1)$$

$$E_{pH_2} = 0.11 + 0.069 \cdot \text{pH} \quad (2)$$

$$E_{pH_3} = 0.39 + 0.052 \cdot \text{pH} \quad (3)$$

شکل (۳-الف و ب) ولتاوموگرام چرخه‌ای گوانین را به ترتیب در pHهای ۳ و ۷ نشان می‌دهد. مقایسه این دو ولتاوموگرام نشان میدهد که:

۱- پتانسیل اولین دیک اکسیدی ( $E_{pa1}$ ) گوانین تابع pH محیط بوده و بر طبق یک رابطه خطی با افزایش pH بافری، کاهش یافته و اکسیداسیون آن با از دست دادن پروتون همراه می‌باشد.

۲- پتانسیل دومین دیک اکسیدی نیز تابع pH محیط بوده با افزایش pH کاهش یافته ولی شدت جریان آن زیاد می‌شود (الف و ب شکل ۳ را مقایسه کنید).

۳- در pHهای کمتر از ۴ در دور دوم ولتاومتری چرخه‌ای یک اکسیدی  $\text{H}_2\text{O}_2$  مشاهده می‌شود. که شدت آن در حین اعمال پتانسیل ثابت زیاد شده و سپس کم و به تدبیج ناپدید می‌شود.

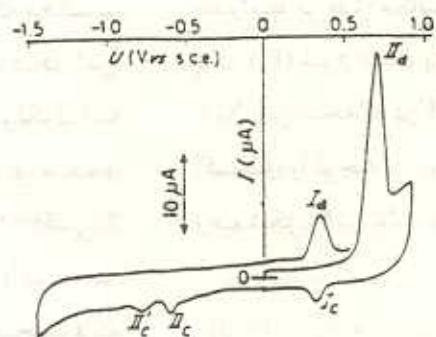
ظاهرشدن پیکهای  $\text{H}_2\text{O}_2$  و III را می‌توان مربوط به واسطه‌های ایجاد شده در pHهای مختلف در اثر اکسیداسیون یک  $\text{H}_2\text{O}_2$  دانست که تاکنون گزارش نشده است. و علت ظهرور

اصلی در pHهای کمتر از ۴ باشد. وجود دومین پیک آندی (۱) را بر طبق مراجع (۱۱، ۱۲، ۱۳) می‌توان مربوط به ترکیب حد واسط XVI دانست که این (۱۵) می‌تواند باعث ظهور حد واسط XVI باشد. این ترکیب در شکل (۷) مشاهده می‌شود. در این شکل (۷) شود انتقال پروتون در تبدیل حد واسط XVI به پیک (۱) نشان داده شده است. این نتیجه که در pHهای بالا، افزایش شدت دومین پیک (۱) نشان داده شده است، این مطلب از مقایسه قسمت الف و ب شکل ۳ نیز تائید می‌شود.

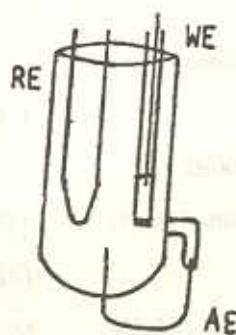
دواسط ۴-۵-۶ هیدروکسیلیب VIII شکل (۶) به پارابایک اسید X اکسید دا می‌توان از پارابایک اسید بعنوان یکی از علی در pHهای کوچکتر از ۴ نام برد که مکانیسم حصول در شکل (۶) مشاهده می‌شود. در این بادی ابتدا دای - ایمین با جذب دو مولکول آب، به ترکیب ۴-۵-۶ تبدیل شده و اعبر از حد واسط VI باعث ایجاد ۴-۵-۶ ترکیب ایمیدازول (VIII) می‌شود. با توجه به نیدین (IX) نیز می‌تواند یکی از محصولات

- [8] Rostami, A. A., Dryhurst, G., *J. Electroanal. Chem.*, 223, 143 (1987).
- [9] Christian, G. D., Purdy, W. C., *J. Electroanal. Chem.*, 3, 363 (1962).
- [10] Owens, J. L., Marsh, H. A., Dryhurst, G., *J. Electroanal. Chem.*, 91, 231 (1978).
- [11] Tyagi, S. K., Dryhurst, G., *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 13, 343 (1984).
- [12] Lavicon, E., *J. Electroanal. Chem.*, 52, 355 (1974).
- [13] Chen, T. R., Dryhurst, G., *J. Electroanal. Chem.*, 144, 191 (1983).
- [14] Chen, T. R., Dryhurst, G., *J. Electroanal. Chem.*, 154, 107 (1983).
- [15] Chen, T. R., Dryhurst, G., *J. Electroanal. Chem.*, 177, 149 (1984).

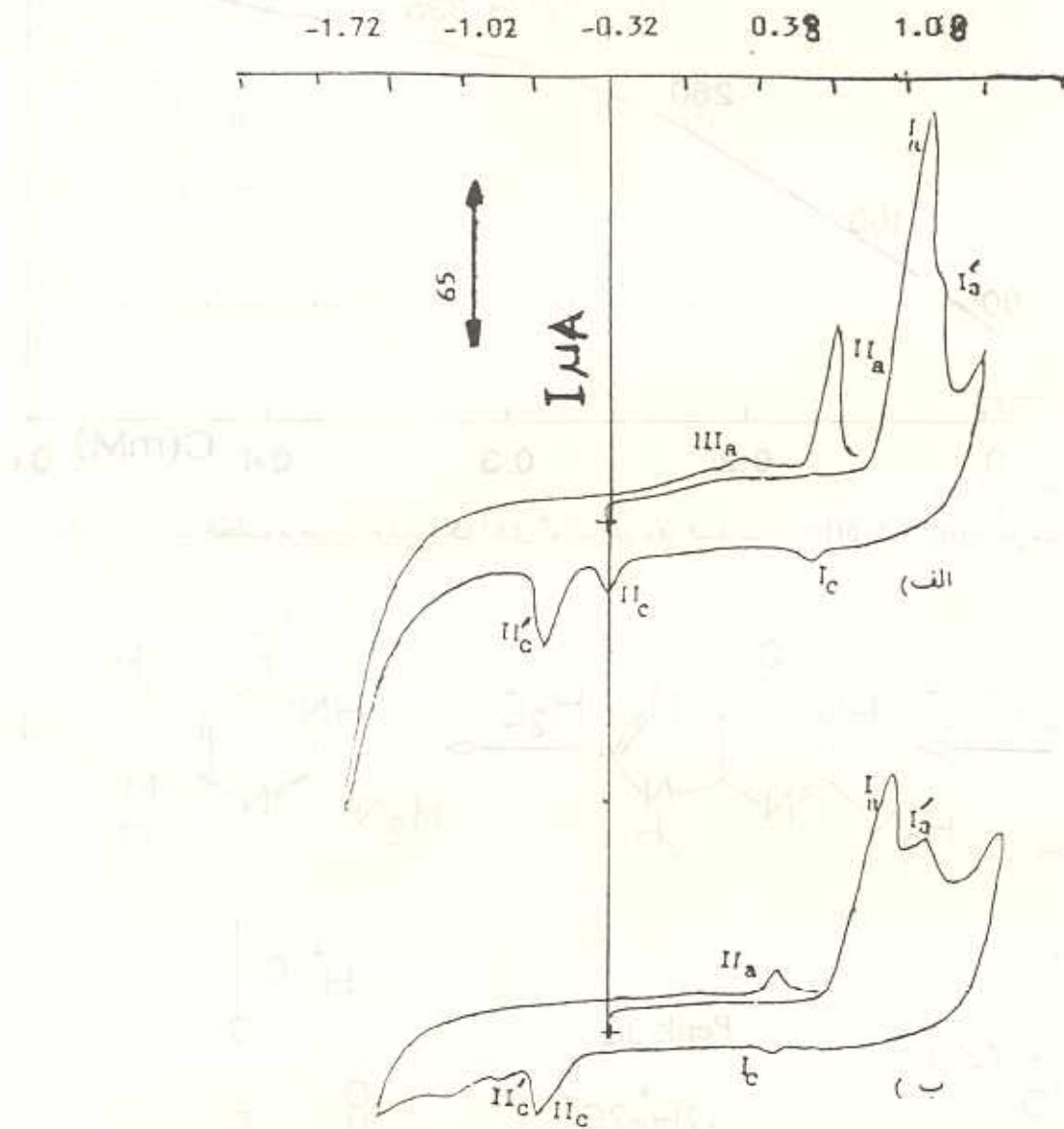
- [1] Dryhurst, G., "Electrochemistry of Biological Compounds", Academic Press, New York, Chap. 3, (1977).
- تین - پیتر آمیز - ویکتور. رادول - داریل ک. گرانبر. "مروزی و پروردگار". ترجمه: دکتر مصباح الدین بلاغی، دکتر محسن گوچکی شلمانی. انتشارات واحد فوک پرنامه فن مرکزی جهاد دانشگاهی، پائیز ۱۳۶۵، فصل ۲۶.
- [3] Hart, J. P., "Electroanalysis of Biological Compounds", Chap. 2 (1991).
- [4] Dryhurst, G., Pace, G., *J. Electrochem. Soc.*, 125, 12599 (1970).
- [5] Brajeter-Toth, A., Goyal, R. N., Wrona, M., Dryhurst, G., *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 8, 413 (1983).
- [6] Goyal, R. N., Dryhurst, G., *J. Electroanal. Chem.*, 91, 191 (1982).
- [7] Dryhurst, G., Elving, J. P., *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1014 (1968).



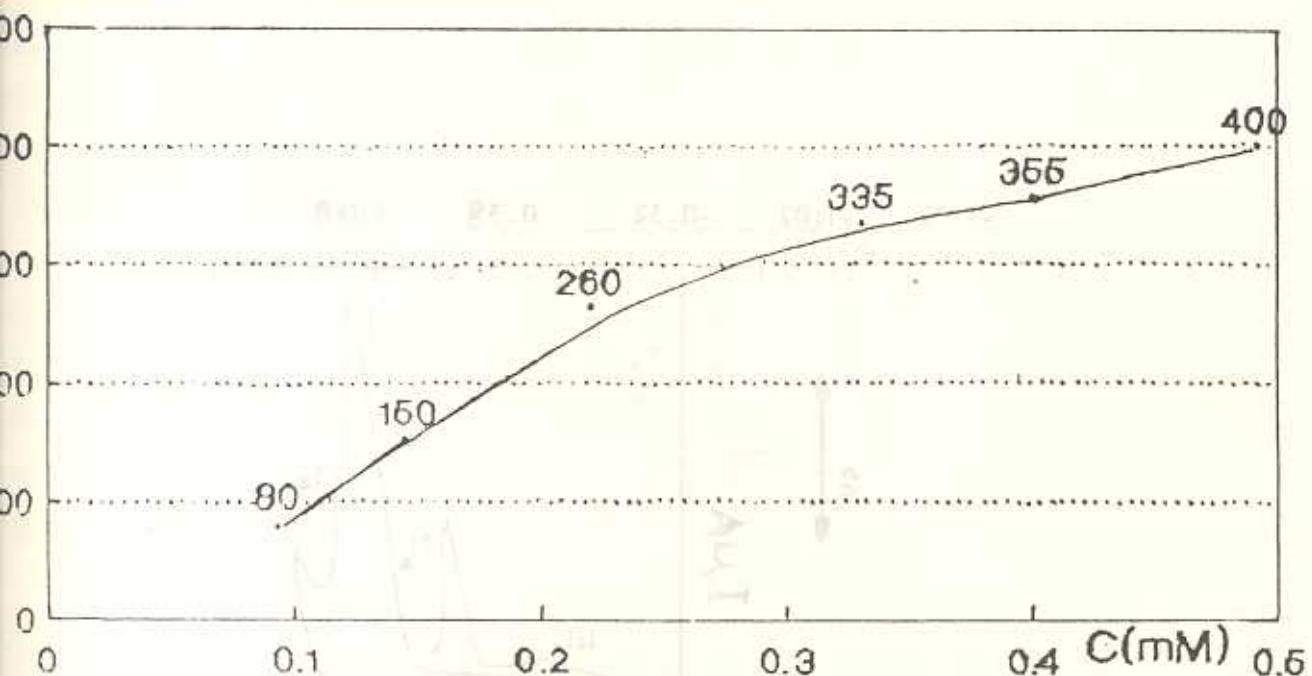
شکل ۱- ولتاژوگرام چرخه‌ای گوانین اشباع در محلول ۱M استیک اسید با سرعت روش  $200\text{mV s}^{-1}$   
(اقتباس از مرجع ۴)



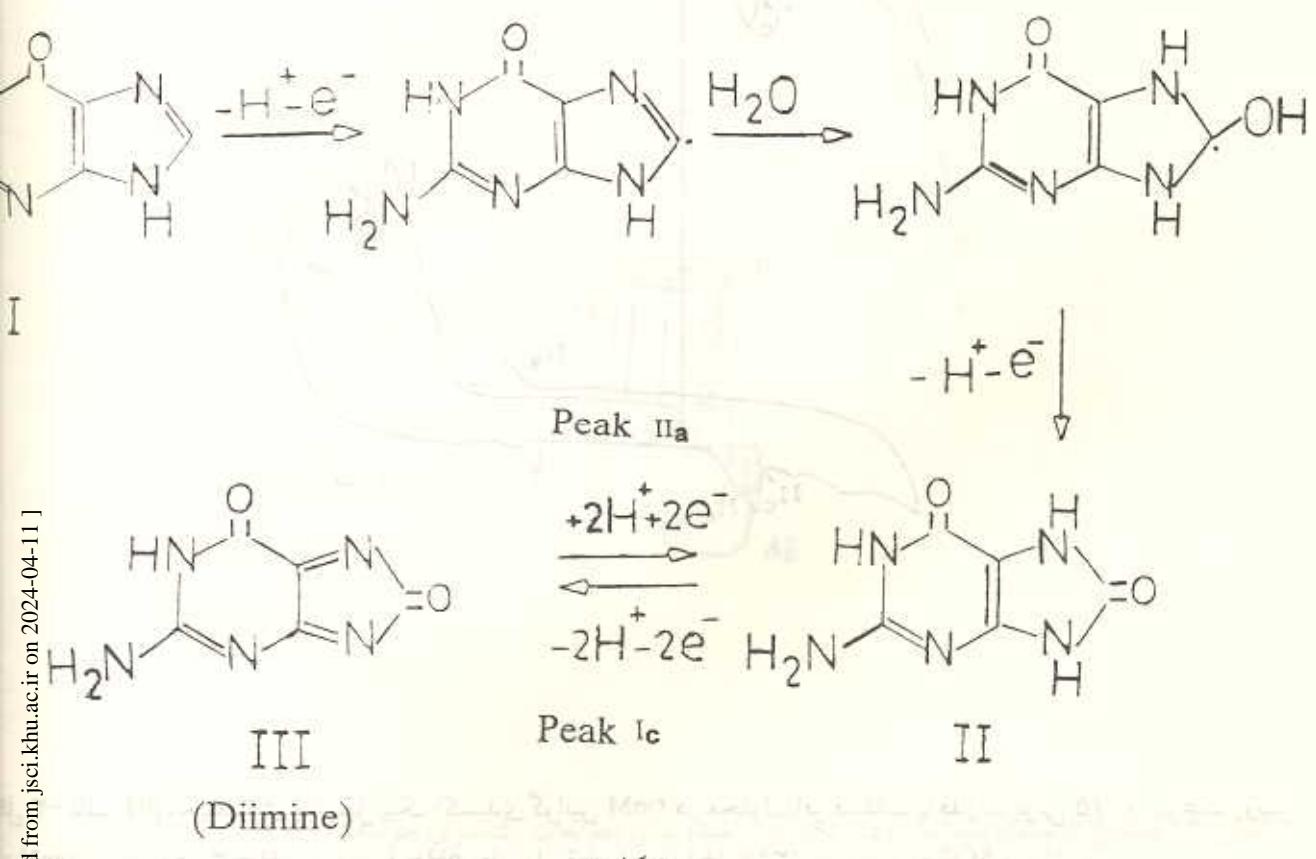
شکل ۲- شماتیک از سلول سه الکترودی بکار برده شده برای مطالعات ولتاوری چرخه‌ای.  
الکترود مرجع: RE الکترود کار: WE الکترود کمکی: AE

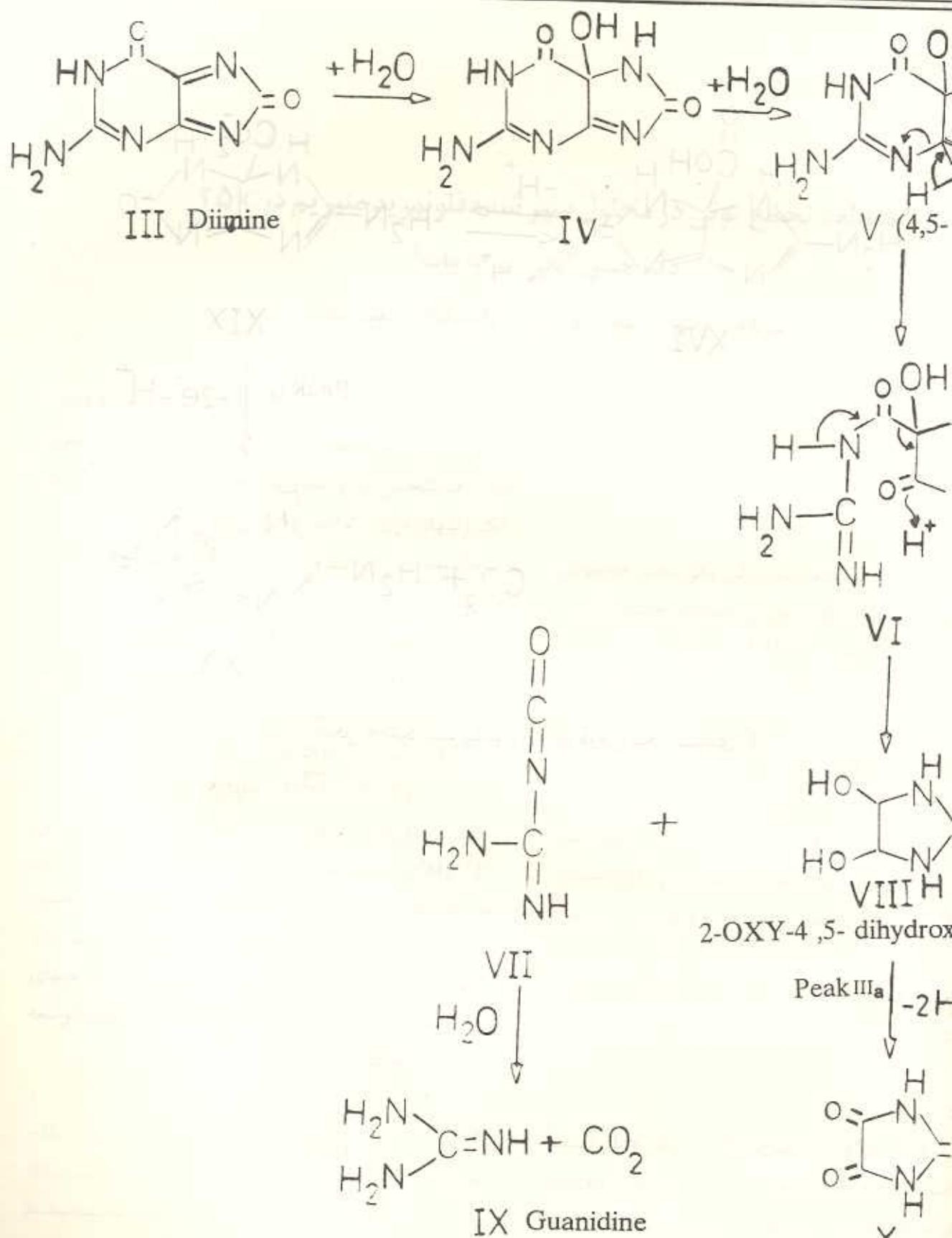


- تأثیر pH محیط روی پتانسیل یک اکسیدی گوانین  $2\text{mM}$  در محلول بافر فسفات با قدرت یونی  $5/\text{M}$  و سرعت روش ۲۰۰۰۰۰ (الف) در  $\text{pH} = ۳$  (ب) در  $\text{pH} = ۷$  (+) شروع نقطه شروع  $327^{\circ}\text{C}$  نسبت به SCE می‌باشد.

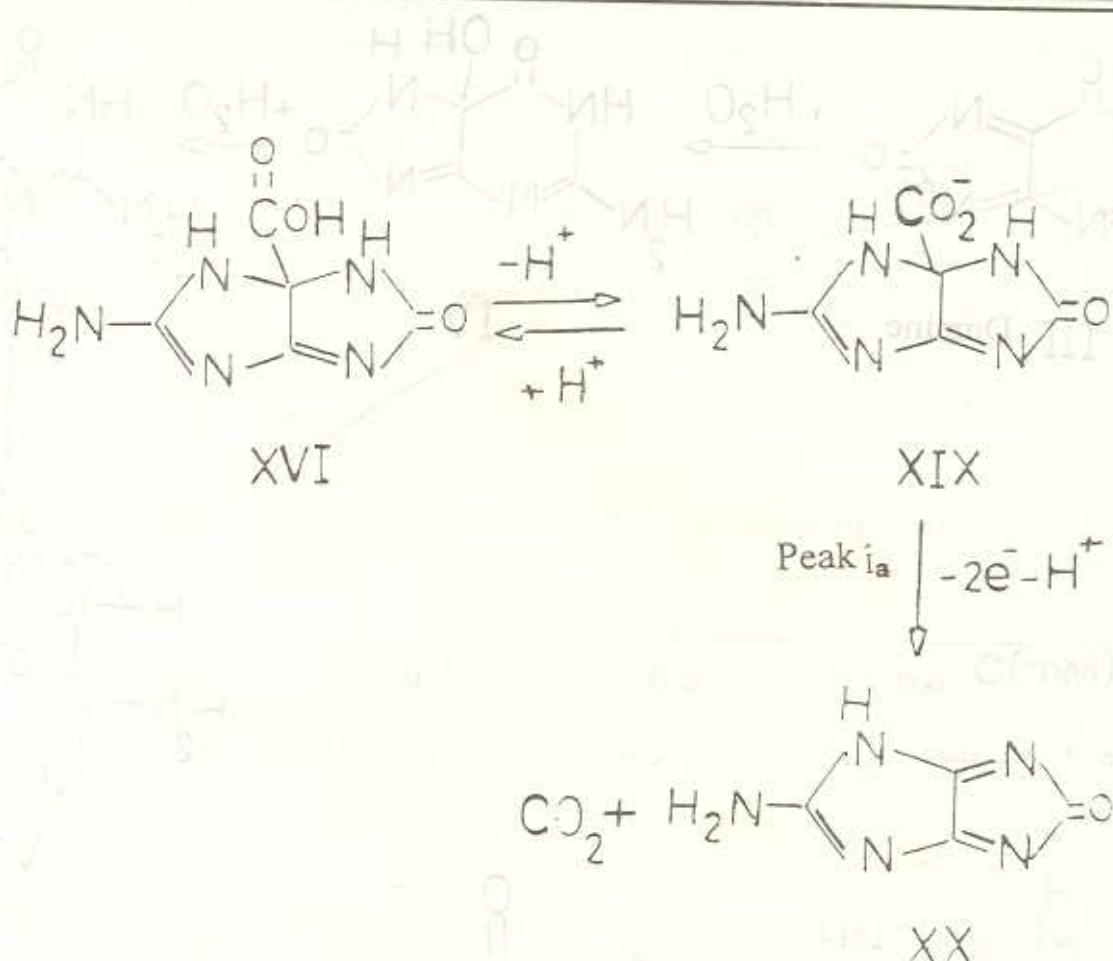


شکل ۴- تأثیر غلظت بر جریان اولین پیک آندی گوانین در بافر فسفات ( $\mu = 0.5$ ,  $pH = 2$ ) با سرعت روش  $200 \text{ mVs}^{-1}$





شکر ۶- نحوه حصول محصولات گوانیدین (IX) و پارابانیک اسید (X) از حد واسط دای- ایمین (III)



شکل ۷- مکانیزم پیشنهادی برای دومین پیک اکسیدی <sup>1</sup><sub>1</sub>