اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین در محلولهای آبی با استفاده از ولتامتری چرخ

دکتر عباسعلی رستمی - محمد وکیلی

انستیتوی شیمی - دانشگاه مازندران - بابلسر

چکیده:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین در محیط بافر فسفات آبی با قدرت یونی ۰/۵ در pHهای مختلف و در دمای ۲۵°C با استفاده از الکترود پیرولیتیک گرافیت (PGE) مورد مطالعه قرار گرفت. پتانسیل و شدت جریان پیکهای اکسیدی مشاهده شده با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای (CV) بستگی به pH محیط داشته و مطالعه تاثیر سرعت روبش بر اولین پیک اکسیدی مبین غیر برگشت پذیر بودن اکسیداسیون گوانین در محیط آبی می‌باشد. نتایج حاصل از این پژوهش، منجر به ارائه شواهد جدیدی برای مکانیسم اکسیداسیون گوانین در محلولهای آبی شده است.

واژه‌های کلیدی:

گوانین (۲- آمینو -۶- اکسی پیورین)، اکسیداسیون الکتروشیمیائی

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

مقدمه:

پیورین‌ها از جمله ترکیبات مهمی هستند که در بدن هر موجود زنده‌ای وجود دارند و معمولاً با مولکولهای بزرگ همراه بوده و به صورت آزاد یافت می‌شوند(۱).

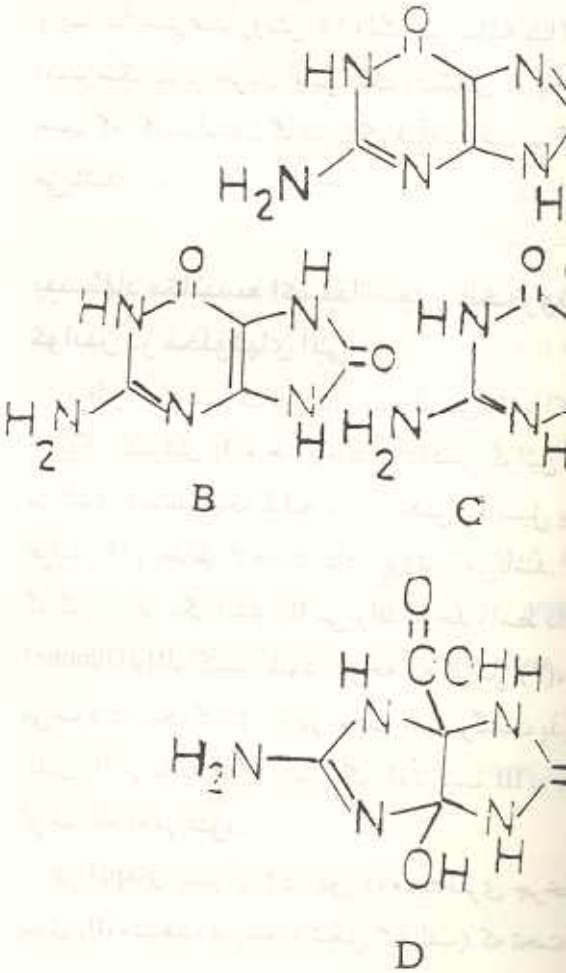
کاتابولیسم پیورین‌ها و مشتقات آنها که به طور
بدن صورت می‌گیرد عموما" شامل یک سری وا
پیچیده پی در پی از قبیل اکسیداسیون و هیدرولیز می
انجام این پدیده‌ها به طور طبیعی در سیستم‌های بیولو
حدود زیادی مورد قبول بیولوژیستها بوده ولی مکان
واکنشها ناشناخته می‌باشد. بررسی اکسی
الکتروشیمیائی پیورین و مشتقات آنها در آزمایشگاه
کمک بسیار موثری در روشن کردن مکانیسم اکسی
بیولوژیکی این ترکیبات باشد(۳).

اکسیداسیون الکتروشیمیائی گوانین (A) از سا
مورد توجه قرار گرفت. در آن سال درای هرست (st
اکسیداسیون این ماده را با استفاده از الکترود پی
گرافیت، PGE، و در محلول آبی استیک اسید M
بررسی قرار داد(۴). ولتاموگرام چرخه‌ای حاصله د
نشان داده شده است. درای هرست در ارائه مکانیسم
نمود که گوانین ابتدا در یک فرآیند $-2e^- -2H^+$ به
گوانین (B) اکسید شده و سپس این ترکیب با عبور
واسط دی‌ال (C) به محصولات تبدیل می‌شود. ول
چرخه‌ای گوانین با غلظت ۰/۱ mM در محلول با
قدرت یونی ۰/۵ و در pH=۷ که در سال ۱۹۸۱ توس
هرست و همکارانش (۵) ارائه شد نیز مشابه

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-24]

...ل ۱۹۸۲، گویال (Goyal) نیز اکسیداسیون ...ی گوانین را در محلول بافر فسفات با قدرت یونی pH=...، مورد بررسی قرار داده است که ولتاموگرام ...صل مشابه شکل (۱) می‌باشد(۶). گویال در ارائه ...ستنهاد نموده است که گوانین ابتدا به ۸- اکسی ...ـ شده و سپس این ترکیب از حد واسط D می‌گذرد ...تجربی برای تشکیل این حد واسط ارائه ننموده

...روهش، باتوجه به پیکهای جدید مشاهده شده در ...رخه‌ای گوانین، و محصولات نهائی شناخته شده ... هرست و گویال (۶ و ۴) مکانیسم جدیدی برای ...ن الکتروشیمیایی گوانین در محلولهای آبی ارائه



بخش تجربی:

مواد به کار رفته

گوانین ۹۸٪ خالص از شرکت مرک، نمکهای فسفات و اسید فسفریک با خلوص بالا از شرکت فلوکا، فروسیانید پتاسیم ۹۹/۵٪ خالص از شرکت فلوکا و الکترودگرافیت پیرولیتیک از شرکت پیفیزر.

دستگاهها:

دستگاههای بکاررفته عبارتند از:

پتانسیواستات-گالوانواستات مدل PJT 35-2 از شرکت تاکوسل، دستگاه تولید کننده سیگنال مثلثی و مستطیلی مدل GSTP4 از شرکت تاکوسل، ثبات X- Y از کمپانی یا کوگاوا و اسیلسکوپ مدل 1715A از شرکت هیولت پکارد(200 MHZ).

برای مطالعه اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین توسط ولتامتری چرخه‌ای، از سل سه الکترودی (شکل ۲) استفاده شده است. در کلیه آزمایشات از الکترود اشباع 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.

میکرو الکترود PGE را براساس روش درای هرست والوینگ (Elving)(V) تهیه و مساحت آن با استفاده از رفتارالکتروشیمیایی $K_4Fe(CN)_6$، 4.4 mm^2 تعیین گردید(۸). قبل از انجام هر آزمایش باید سطح میکروالکترود تمیز گردد، برای این منظور معمولاً از کاغذ سمباده سیلیکون کاربید ۶۰۰ گریت (grite) استفاده می‌نمایند. امادر 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.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-24]

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 ولتامتری چرخه‌ای:

ولتامتری چرخه‌ای محلول ۲mM گوانین در pHهای مختلف از نمکهای بافر فسفات با قدرت یونی $\mu=0/5$ که برطبق روش کریستین (Christian) و پوردی (Purdy) تهیه شده بود(۹)، مورد مطالعه قرار گرفت. روابط خطی بین پتانسیل اولین پیک اکسیدی (E_{pa1}) و پیکهای احیائی II'_c و II_c بر حسب pH (شکل ۳) در محدوده pH ۲-۹ برطبق معادلات زیر وجود دارند

$$E_{pa1}= 1.235- 0.075\ pH \quad (۱)$$

$$E_pII_c= 0.11+ 0.069\ pH \quad (۲)$$

$$E_pII'_c= 0.39+ 0.052\ pH \quad (۳)$$

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

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

۲- پتانسیل دومین پیک 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 کمتراز ۴، در دور دوم ولتامتری چرخه‌ای پیک اکسیدی III_a مشاهده می‌شود. که شدت آن در حین اعمال پتانسیل ثابت زیاد شده و سپس کم و به تدریج ناپدید می‌شود.

ظاهرشدن پیکهای I'_a و III_a را می‌توان مربوط به واسطه‌های ایجاد شده درpHهای مختلف در اثر اکسیداسیون پیک I_a دانست که تاکنون گزارش نشده است. و علت ظهور

آنها را می‌توان بخاطر کاربرد کاغذ سمباده ۲۴۰ گریت دا
زیرا که استفاده از کاغذ سمباده خشن، باعث خشن‌تر
سطح الکترود کار شده و در نتیجه سطح زیادتری برای
و پایداری حد واسطهای الکترواکتیو ایجاد می‌نماید
و۱۱). تاثیر 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 گوانی
سطح الکترود می‌باشد(۱۲). این جذب باعث مشاهده د
پیک اکسیدی در ولتاموگرام چرخه‌ای گوانین بر روی
الکترود خشن می‌شود. مشاهده دومین پیک اکسیدی
اکسیداسیون الکتروشیمیایی اوریک اسید نیز به جذب
اوریک اسید روی الکترود خشن نسبت داده شده است (
مطالعه تاثیر جذر سرعت روبش، $v^{\frac{1}{2}}$، در محدوده س
روبش ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه با استفاده از ثبات
و یا با سرعت روبش ۱۰ ولت بر ثانیه با استفا
اسیلوسکوپ بر جریان اولین پیک اکسیدی (E_{pa1}) نشان
است که اکسیداسیون گوانین یک فرآیند غیر برگشت
می‌باشد.

پیشنهاد مکانیسم اکسیداسیون الکتروشیمی
گوانین در محلولهای آبی:

برطبق مکانیسم شکل (۵)، ابتدا گوانین (I) با اکسید
در پیک اکسیدی I_a به حد واسط ۸- اکسی گوانین (II) ت
می‌شود. همانطوریکه گفته شد کاهش پتانسیل پیک
افزایش pH بخاطر از دست دادن پروتون می‌باشد. ۸-
گوانین در اثر پیک آندی II_a می‌تواند به حد واسط دای
(Diimine)، III، اکسید شود باتوجه به شکل (۳)،
می‌شود که پیک کاتدی I_c در حالت شبه برگشت پذیر
آندی II_a می‌باشد لذا در اثر پیک I_c، ترکیب III به ۸-
گوانین احیاء می‌شود.

در pHهای کمتر از ۴ در دور دوم ولتامتری چرخه
آندی III_a مشاهده می‌شود(شکل ۳- الف). که تحت

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-24]

دواسط ۲- اکسی ۴ و ۵- دی هیدروکسی
کیب VIII شکل ۶) به پارابانیک اسید X اکسید
دا می‌توان از پارابانیک اسید بعنوان یکی از
لی در pHهای کوچکتر از ۴ نام برد که مکانیسم
حصول در شکل (۶) مشاهده می‌شود. در این
هادی ابتدا دای - ایمین با جذب دو مولکول آب
)، به ترکیب ۴ و ۵- دی‌ال (V) تبدیل شده و
ا عبور از حد واسط VI باعث ایجاد ۲-اکسی ۴
روکسی ایمیدازول (VIII) می‌شود. با توجه به
نیدین (IX) نیز می‌تواند یکی از محصولات
اصلی در pHهای کمتر از ۴ باشد.

وجود دومین پیک آندی (I'_a) را برطبق مراجع (۱۱، ۱۳-۱۵) می‌توان مربوط به ترکیب حدواسط XVI دانست که این حدواسط بر طبق مکانیسم شکل (۷) می‌تواند باعث ظهور پیک (I'_a) شود انتقال پروتون در تبدیل حد واسط XVI به XIX، این نتیجه که در pHهای بالا، افزایش شدت دومین پیک اکسیدی را توجیه می‌نماید. این مطلب از مقایسه قسمت الف و ب شکل ۳ نیز تائید می‌شود.

[1] Dryhurst, G., "Electrochemistry of Biologica
Academic Press, New York, Chap. 3, (1977).

تین- پیتر آمیز- ویکتورو. رادول- داریل ک. گرانر. "مروری
ر)". مترجمین: دکتر مصباح الدین بلاغی، دکترمحسن
سماعیل کوچکی شلمانی. انتشارات واحد فوق برنامه
فتر مرکزی جهاد دانشگاهی، پائیز ۱۳۶۵، فصل ۲۶.

[3] Hart, J. P., "Electroanalysis of Biolgica
Compounds", Chap.2 (1991).

[4] Dryhurst, G., Pace, G., J. Electrochem
12599(1970).

[5] Brajeter- Toth, A., Goyal, R. N., Wrona, M.
G., Bioelectrochemistry and Bioenergetics., 8, 413

[6] Goyal, R. N., Dryhurst, G., J. Electroanal. Ch
91 (1982).

[7] Dryhurst, G., Elving, J. P., J. Electroche
1014 (1968).

[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).

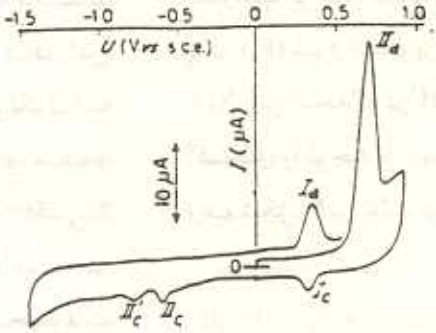
[12] Laviron, E., J. Electroanal. Chem. 52, 355 (1974).

[13] Chen, T. R., Dryhurst, G., J. Electroanal. Chem. 144, 191 (1983).

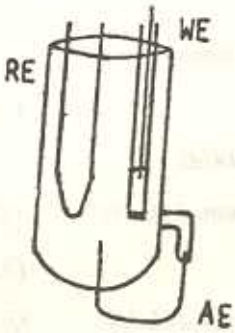
[14] Chen, T. R., Dryhurst, G., J. Electroanal. Chem. 154, 107 (1983).

[15] Chen, T. R., Dryhurst, G., J. Electroanal. Chem. 177, 149 (1984).

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-24]

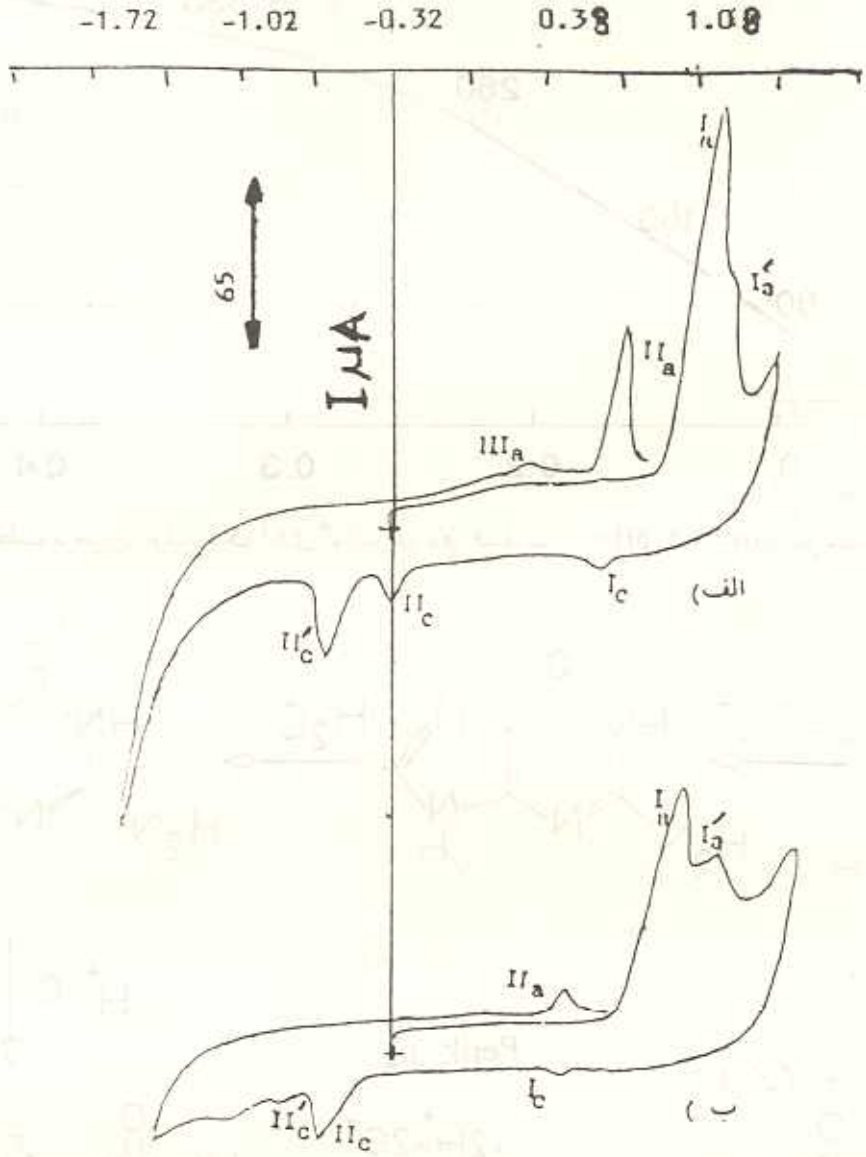


شکل ۱- ولتاموگرام چرخه‌ای گوانین اشباع در محلول 1M استیک اسید با سرعت روبش $200mv\ s^{-1}$.
(اقتباس ازمرجع ۴)



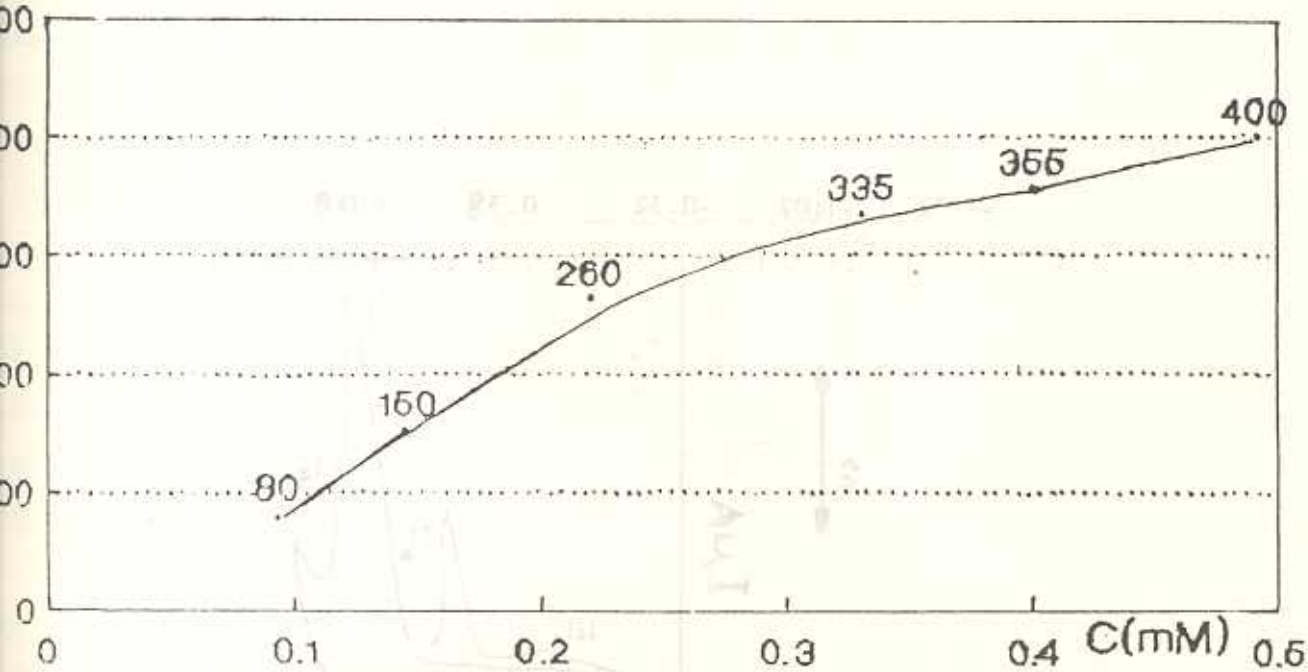
شکل ۲- شمایی از سلول سه الکترودی بکار برده شده برای مطالعات ولتامتری چرخه‌ای.
الکترود مرجع: RE الکترود کار: WE الکترود کمکی: AE

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-24]

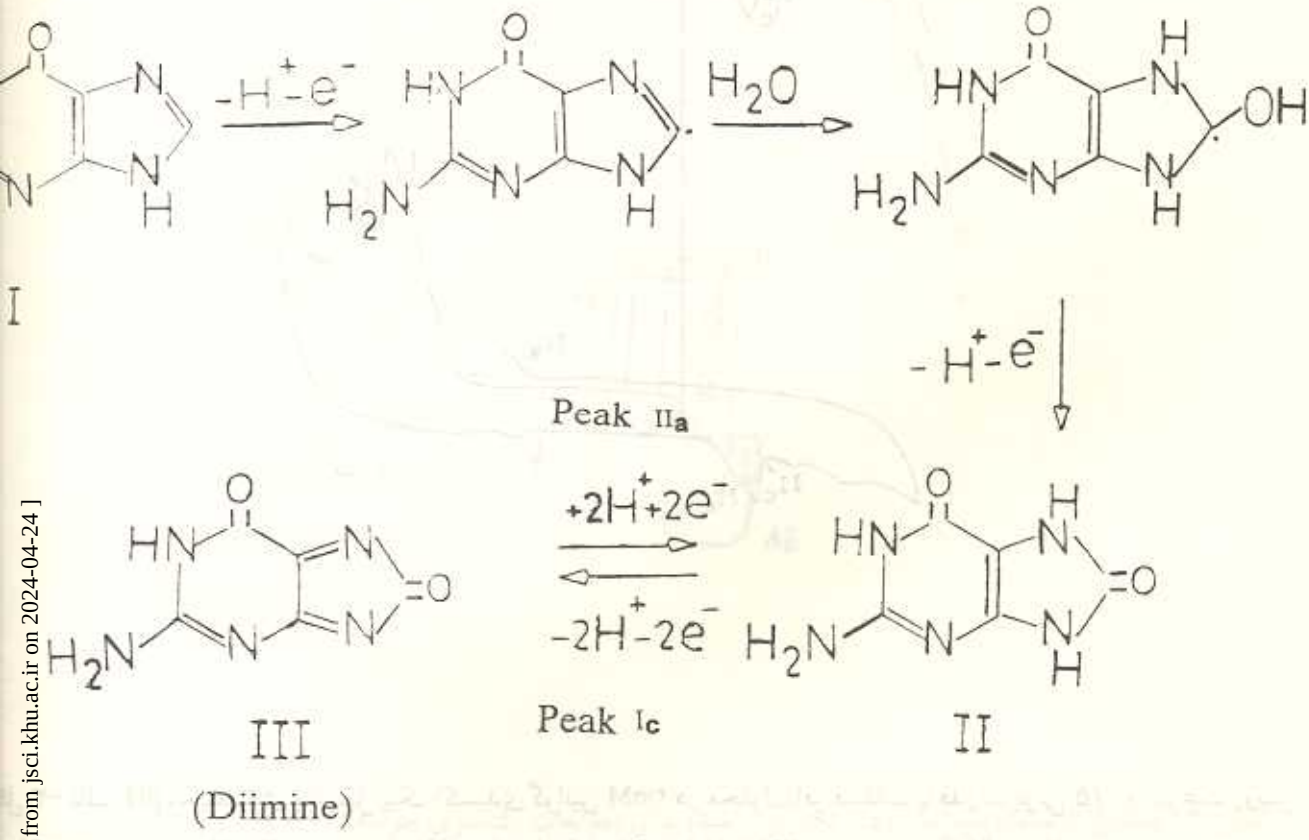


– تاثیر pH محیط روی پتانسیل پیک اکسیدی گوانین ۲mM در محلول بافر فسفات با قدرت یونی ۰/۵ و سرعت روبش 200m الف) در pH= ۳ ب) در pH= ۷. پتانسیل نقطه شروع (+) ۰/۳۲V– نسبت به SCE می‌باشد.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-24]

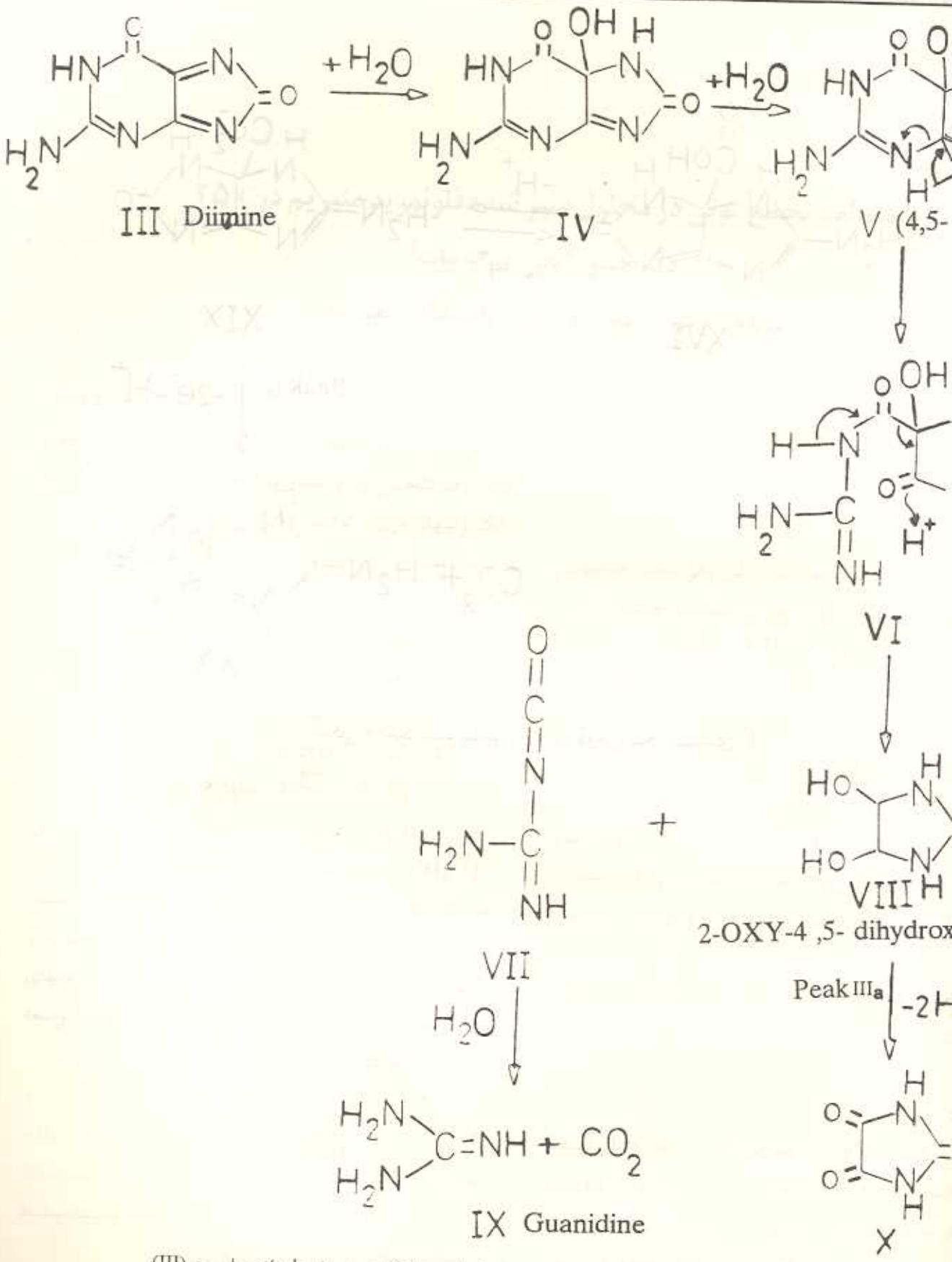


شکل ۴- تاثیر غلظت برجریان اولین پیک آندی گوانین در بافر فسفات (μ= 0.5, pH= 2) با سرعت رویش 200 mVs^{-1}



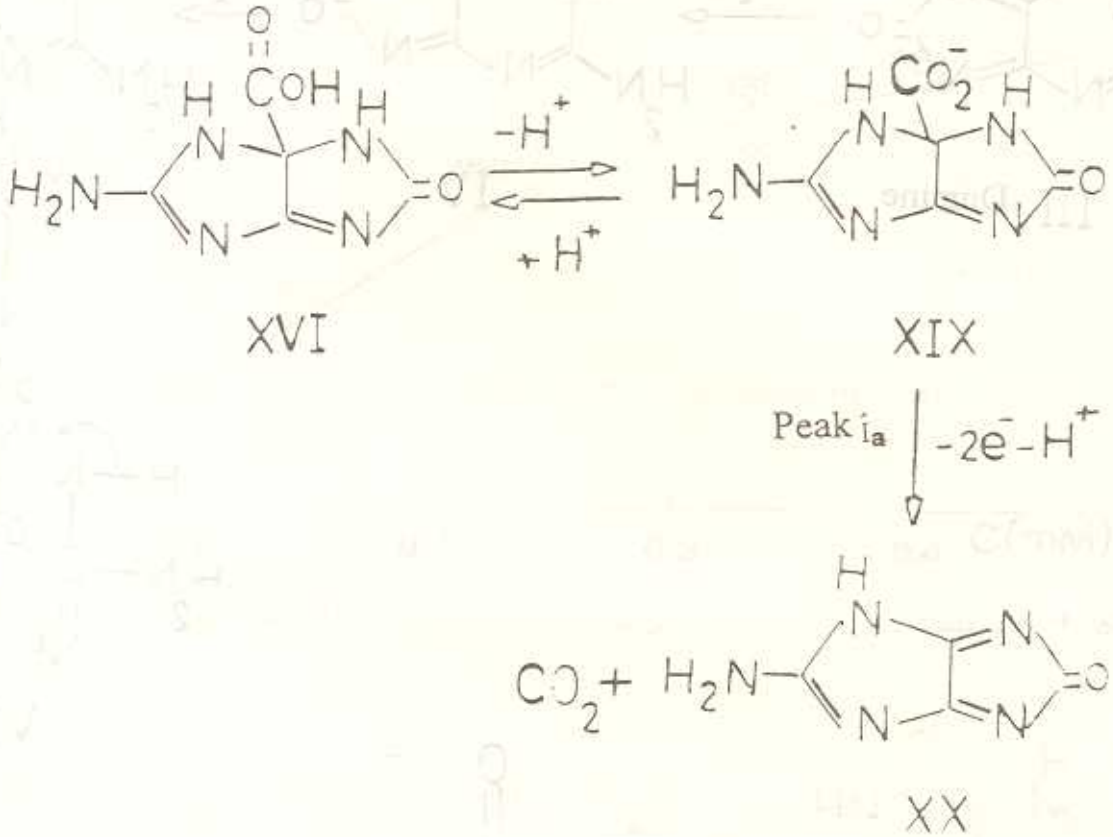
شکل ۵-

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-24]



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

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-24]



شکل ۷- مکانیسم پیشنهادی برای دومین پیک اکسیدی I'_a

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-24]