

Д.А. Вишенкова, Е.И. Короткова, Е.В. Дорожко, О.А. Воронова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГУАНИНА И ТИМИНА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)

e-mail: vishenkova_darya@mail.ru

В данной работе для исследования электрохимических свойств азотистых оснований гуанина (Г) и тимина (Т) использовался метод вольтамперометрии с постоянной токовой разверткой потенциала с дифференцированием. Изучено электрохимическое поведение Г и Т на поверхности стеклоуглеродного электрода, подобраны условия регистрации для их совместного определения в растворе. Область прямолинейной зависимости сохраняется в диапазоне концентраций Г от $2,0 \cdot 10^{-7}$ до $3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ ($R^2=0,9966$) и от $6,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ($R^2=0,9987$), для Т от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ($R^2=0,999$).

Ключевые слова: вольтамперометрия, азотистые основания, гуанин, тимин

ВВЕДЕНИЕ

Нуклеотиды относятся к числу важных в биологическом отношении веществ [1]. В составе нуклеотидов обнаружены два класса азотистых оснований, являющихся производными двух ароматических гетероциклических соединений – пиримидина и пурина (пуриновые и пиримидиновые основания) [2]. К пуриновым основаниям относятся – аденин (А) и гуанин (Г), к пиримидиновым – цитозин (Ц), урацил (У) и тимин (Т) [3].

Гетероциклические основания (пурины и пиримидины) являются исходными структурными элементами молекул нуклеотидов и нуклеозидов. Нуклеотиды присутствуют во всех без исключения живых клетках, выполняя целый ряд ключевых функций. В их числе построение нуклеиновых кислот из рибозо- и дезоксирибозонуклеозидмонофосфатных звеньев (РНК и ДНК соответственно); перенос энергии (АТФ); образование коферментов (АМР); участие в роли акцепторов в окислительном фосфорилировании (АДР), а также в качестве аллостерических регуляторов активности ряда ферментов и «вторичных посредников» (сАМР и сГМР) [4].

На сегодняшний день определение пуриновых и пиримидиновых оснований выполняют с использованием различных методов анализа. Minniti с соавторами предложили определение азотистых оснований в моче с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии [5]. Klaprfl с коллегами провели определение пуринов и пиримидинов в образцах пива методом капиллярного зонного электрофореза [6], имеются сообщения об электрохимическом опре-

делении аденина, гуанина, тимина на различных модифицированных электродах [7,8]. Все пуриновые и пиримидиновые основания нуклеиновых кислот интенсивно поглощают в ультрафиолетовой области спектра при 260-280 нм. Эта особенность широко используется для обнаружения и количественного определения не только свободных оснований, но также нуклеозидов, нуклеотидов и нуклеиновых кислот [2].

Данная работа посвящена исследованию электрохимических свойств гуанина и тимина на поверхности стеклоуглеродного электрода методом вольтамперометрии с целью их дальнейшего определения в различных объектах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все электрохимические исследования проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск) с постоянной токовой разверткой потенциала с дифференцированием. Измерения выполнялись в трехэлектродной электрохимической ячейке, в которой индикаторным электродом выступал стеклоуглеродный электрод (СУЭ), в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовались хлорид-серебряные электроды. Для уменьшения ошибки эксперимента, используемый в работе индикаторный СУЭ проходил предварительную поляризацию в области потенциалов от -2 В до 2 В методом циклической вольтамперометрии со скоростью развертки 60 мВ/с в течение 10 циклов.

В работе использовались растворы, приготовленные из «х.ч.» (99%) гуанина и тимина (производство Германия, «Chemical line»). Раствор тимина готовили растворением его навески $0,0126 \pm$

$\pm 0,0002$ г в 10 мл бидистиллированной воды. Исходя из того, что гуанин плохо растворим в эфире, спирте, аммиачных и нейтральных растворах, нерастворим в воде, но хорошо растворим в кислотах и щелочах [9], раствор гуанина готовили растворением его навески $0,0151 \pm 0,0002$ г в 10 мл 0,1М раствора NaOH. Приготовленные растворы азотистых оснований хранились в холодильнике при температуре 4 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические свойства Г и Т исследовались методами циклической и анодной вольтамперометрии с постоянно-токовой разверткой потенциала с дифференцированием, при скорости развертки 40 мВ/с, на СУЭ. На рис. 1 изображены циклические вольтамперограммы Г и Т на СУЭ.

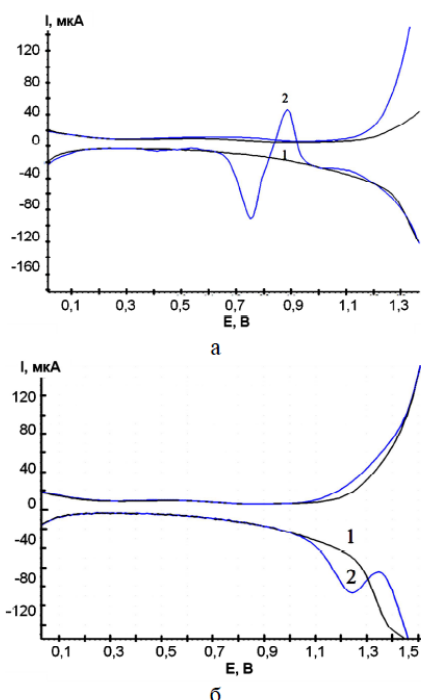


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы окисления-восстановления Г (а) и Т (б) на СУЭ. 1 – фоновая кривая; 2 – Г (а) и Т (б) с $C = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, pH 6,86, $W=40$ мВ/с
Fig. 1. Cyclic voltammograms of oxidation-reduction of G(a) and T(b) on GCE: 1-background curve; 2 - G(a) and T(b) with $C = 2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, pH 6.86, $W=40$ mV/s

Из представленных на рис. 1 вольтамперограмм видно, что Г и Т электрохимически активны только в анодной области.

Значение pH фонового электролита является важным параметром, влияющим на электро-

химическое поведение различных соединений. Влияние pH на сигналы электроокисления Г и Т исследовалось в диапазоне pH от 1,65 до 12 (рис. 2).

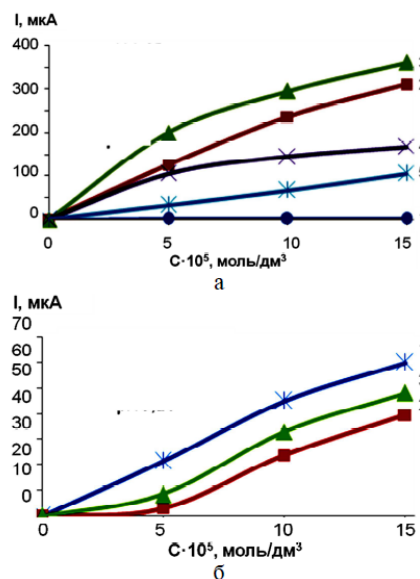


Рис. 2. Зависимости токов электроокисления Г (а) и Т (б) от их концентраций на СУЭ при разных значениях pH среды:
а) 1 – pH 1,65; 2 – pH 4,01; 3 – pH 6,86; 4 – pH 9,18; 5 – pH 12;
б) 1 – pH 6,86; 2 – pH 12; 3 – pH 9,18
Fig. 2. Dependences of currents of electro oxidation of G (a) and T (b) on their concentrations on GCE at different values of pH.
а) 1 – pH 1,65; 2 – pH 4,01; 3 – pH 6,86; 4 – pH 9,18; 5 – pH 12;
б) 1 – pH 6,86; 2 – pH 12; 3 – pH 9,18

Из рис. 2 видно, что максимальное значение токов как для Г, так и для Т наблюдается при pH 6,86, тогда как в щелочных (pH 9,18; 12) и кислых (pH 1,65) средах ток Г имеет меньшие значения, а сигнал Т при pH 1,65 и 4,01 вовсе не был обнаружен. Кроме того, при исследовании влияния pH на пики окисления Г и Т получено, что при изменении pH фоновго электролита от кислой среды к щелочной, наблюдается смещение потенциала в менее положительную область (таблица).

Таблица

Значения потенциалов электроокисления Г и Т в зависимости от pH фоновго электролита
Table 1. Potentials of electrooxidation of G and T depending on the pH of background electrolyte

pH фоновго электролита	E_G , В	E_T , В	$(E_T - E_G)$, В
1,65	1,198	–	
4,01	1,072	–	
6,86	0,904	1,439	0,535
9,18	0,752	1,275	0,523
12	0,504	0,99	0,486

Исходя из данных, представленных на рис. 2 и в таблице, можно предположить, что для совместного определения Г и Т на СУЭ, более подходящим значением pH фонового электролита является pH 6,86, так как именно при этом значении токи электроокисления Г и Т и интервал между их сигналами максимальны.

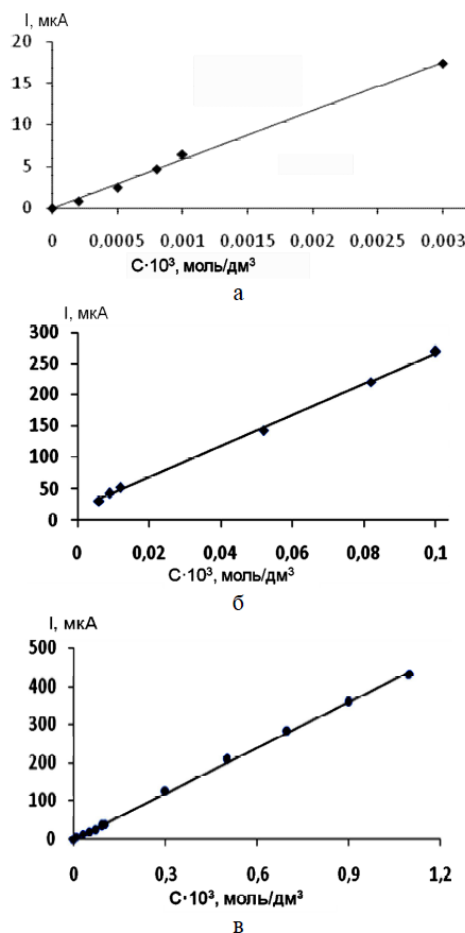


Рис. 3. Графики зависимости токов окисления Г (а, б) и Т (в) от их концентраций в электрохимической ячейке: а) $y=5821.9x$; $R^2=0.9966$; б) $y=2481.7x+18.033$; $R^2=0.9987$; в) $y=398.27x$; $R^2=0.999$

Fig. 3. Graphs of dependence of oxidation currents of G (a) and T (b) on their concentrations in an electrochemical cell.

а) $y=5821.9x$; $R^2=0.9966$; б) $y=2481.7x+18.033$; $R^2=0.9987$; в) $y=398.27x$; $R^2=0.999$

Изучение влияния скорости развертки потенциала (W) на пики электроокисления Г и Т показало, что для Г при последовательном увеличении W интенсивность сигнала растет, тогда как для Т величина тока достигает своего максимума при $W=40$ мВ/с и при последующем увеличении

W ток падает. На основании этого, дальнейшее совместное определение Г и Т проводили при $W=40$ мВ/с.

На рис. 3 графически отображены данные изменения интенсивности токов окисления Г и Т в зависимости от их концентраций в электрохимической системе при индивидуальном определении методом анодной вольтамперометрии.

Из графиков, представленных на рис. 3, видно, что с увеличением концентраций Г и Т в ячейке, интенсивность токов окисления увеличивается в прямолинейной области концентраций для Г от $2.0 \cdot 10^{-7}$ до $3.0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ ($R^2=0.9966$) и от $6.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ($R^2=0.9987$), для Т от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ($R^2=0.999$).

Совместное определение Г и Т на СУЭ выполнялось при подобранных ранее условиях (рис. 4).

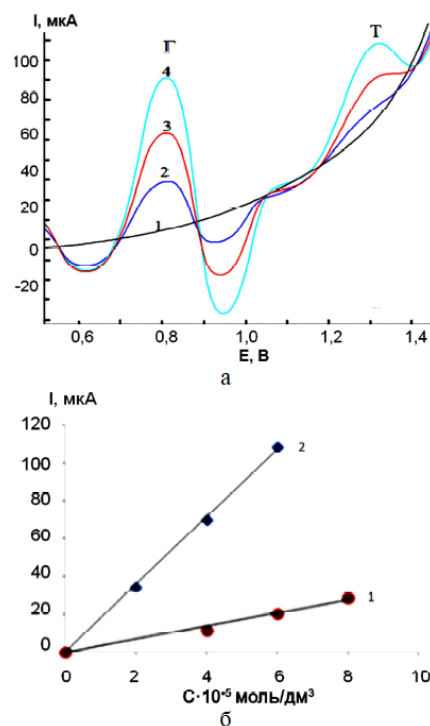


Рис. 4. Вольтамперограмма окисления Г и Т на СУЭ при их совместном присутствии в растворе: а: 1 – Фоновая кривая, 2 – Г $2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, Т $4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; 3 – Г $4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, Т $6.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 4 – Г $6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, Т $8.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $W = 40$ мВ/с, pH = 6,86. б: 1 – Тимин ($y=3.4611x+18.03$; $R^2=0.9869$), 2 – гуанин ($y=17.912x$; $R^2=0.9992$)

Fig. 4. Voltammogram of oxidation of G and T on GCE at their simultaneous presence in a solution: а: 1-Background curve; 2 - G- $2.0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, T- $4.0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³; 3- G- $4.0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, T- $6.0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; 4- G- $6.0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, T- $8.0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³; $W = 40$ mV/s, pH = 6.86. б: 1- thymine ($y=3.4611x+18.03$;

$R^2=0,9869$), 2- guanine ($y=17,912x$; $R^2=0,9992$)

Таким образом, по данной методике возможно одновременное определение Г и Т в смеси в соотношении 1:2.

В ходе работы было исследовано влияние рН фонового электролита и скорости развертки потенциала на токи электроокисления азотистых оснований Г и Т. По результатам исследований рН фонового раствора равное 6,86 при $W=40$ мВ/с были выбраны как оптимальные значения для совместного определения Г и Т на СУЭ. При оптимизированных условиях получена линейная зависимость в диапазоне концентраций для Г от $2,0 \cdot 10^{-7}$ до $3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ ($R^2=0,9966$) и от $6,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ($R^2=0,9987$), для Т от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ($R^2=0,999$).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» (1.1310.2014).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фердман Д.Л. Биохимия М.: Высшая школа. 1962. С. 47;
2. Ленинджер А. Биохимия. Молекулярные основы структуры и функции клетки. М. Мир. 1974. С. 284; Lehninger A. Biochemistry. The Molecular basis of cell structure and function. M.: Mir. 1974. P. 284 (In Russian).
3. Румянцев Е.В., Антипа Е.В., Чистяков Ю.В. Химические основы жизни. М.: Химия. 2007. С. 221; Rumyantsev E.V., Antina E.V. Chistyakov Yu.V. Chemical basis of life. M.: Khimiya. 2007. P. 221 (In Russian).
4. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека. М.: Мир. 1993. Т. 2. С. 5; Murray R., Granner D. Mayes P. Rodwell V. Harper's biochemistry. M.: Mir. 1993. V. 2. P. 5 (In Russian).
5. Minniti G., Caruso U., Cerone R., de Toni E. // Adv. Exp. Med. Biol. 1998. V. 431. P. 843-848.
6. Klampfl C.W., Himmelsbach M., Buchberger W., Klein H. // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 454. N 2. P. 185-191.
7. Shen-Ming Chen, Ching-Hung Wang, Kuo-Chiang Lin. // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. P. 405-425.
8. Wie Sun, Megying Xi, Le Zhan, Hongwei Gao, Kui Jiao. // Electrochimica Acta. 2010. V. 56. P. 222-226.
9. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. // М.: Советск. энциклопедия. 1967. Т. 1. С. 1012; Knunyants I.L. Short Chemical Encyclopedia. // M.: Sovetskaya entsiklopedia. 1967. V. 1. P. 1012. (In Russian).

Кафедра физической и аналитической химии

УДК546.162'14:546.161

В.И. Соболев, Р.В. Оствальд, С.И. Ивлев, В.В. Шагалов, И.И. Жерин

СИНТЕЗ БАРИЯ ФТОРОБРОМАТА (III) С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖИДКОГО ТРИФТОРИДА БРОМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)

e-mail: vsobolev1989@tpu.ru

Взаимодействием фторида бария и жидкого трифторида брома синтезировано соединение вида $Ba(BrF_4)_2$. Методами термогравиметрии изучен характер его термического разложения, химическими и инструментальными методами анализа определен его количественный состав, пикнометрическим методом найдена истинная плотность $Ba(BrF_4)_2$, методом изотермической калориметрии определен тепловой эффект реакции взаимодействия BrF_3 и BaF_2 , определены кинетические параметры этого процесса.

Ключевые слова: бром, фтор, фториды галогенов, фторогалогенаты

В ряде случаев BaF_2 является излишне агрессивным реагентом [1,2]. С этой точки зрения определенный научный интерес представляет использование таких аналогов трифторида брома, как соединения типа $Me^I BrF_4$ и $Me^II (BrF_4)_2$, где Me^I и Me^II – щелочные и щелочноземельные ме-

таллы. Эти соединения являются более «мягкими» и селективными реагентами по сравнению с BaF_2 в аналитической химии благородных металлов [3], а также показали перспективные результаты при взаимодействии с некоторыми органическими соединениями [4].