

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLI, 6

SECTIO AA

1986

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Instytut Chemii UMCS

Barbara MARCZEWSKA, Marzanna SZKLAREK,
Grażyna DALMATA, Kazimierz SYKUT,
Jadwiga SABA

Wpływ 2-merkaptopuryny i 6-tioguaniny na elektroredukcję
jonu Bi^{3+} na KER w aspekcie efektu Cap-pair

The Influence of 2-mercaptapurine and 6-thioguanine on the
Electroreduction of Bi^{3+} Ions on the DME in Respect to the Cap-pair Effect

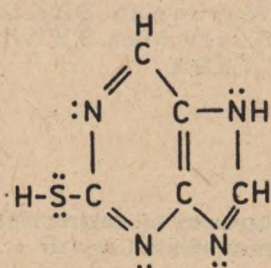
Влияние 2-меркаптопурины и 6-тиогуанины на полярографическое
восстановление бизмута в аспекте эффекта Cap-pair

W oparciu o wyniki dotychczasowych prac nad efektem cap-pair [10, 12] badano przyspieszający wpływ 2-merkaptopuryny i 6-tioguaniny na redukcję Bi^{3+} w 1 mol l^{-1} H_2SO_4 . Jony Bi^{3+} w roztworach niekompleksujących redukują się na KER przy potencjale $-0,01$ V względem NEK. Proces redukcji Bi^{3+} jest wieloetapowy [5, 6, 7, 14]. Wartości standartowych stałych szybkości procesu redukcji $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0(\text{Hg})$ rosną, jeśli w roztworze są obecne jony halogenkowe lub pseudohalogenkowe. Za główną przyczynę wzrostu szybkości uważa się wpływ jonów zaadsorbowanych na powierzchni KER, które tworzą "mostki" między elektrodą a jonom Bi^{3+} ułatwiające wymianę elektronów [1]. Wzrost szybkości procesu elektroindukcji Bi^{3+} może też być spowodowany tworzeniem się kompleksów i par jonowych [2].

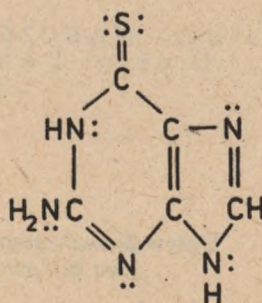
Efekty te obniżają gęstość ładunku jonu, co wynika z częściowo kowalencyjnego charakteru tworzonych wiązań i ułatwia dehydratację jonu.

Moussa i Sammour [8] badali wpływ różnych anionów na szybkość redukcji jonu Bi^{3+} . Szybkość ta wzrasta wraz z trwałością tworzących się kompleksów $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$. Standardowa stała szybkości redukcji jonów Bi^{3+} w $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ wynosi $1,7 - 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm sec}^{-1}$, a w roztworach zawierających chlorki $k_s = 2,4 - 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm sec}^{-1}$ [13].

2-merkaptopuryna i 6-tioguanina są pochodnymi zasady purynowej:



2-merkaptopuryna



6-tioguanina

Związki te posiadają atomy azotu i siarki z wolnymi niezablokowanymi parami elektronowymi. Spełniają więc jeden z warunków zachodzenia efektu cap-pair [10]. Obecność w cząsteczkach niezablokowanych par elektronowych sprzyja tworzeniu kompleksów z jonami metali. Opisano związki kompleksowe 2-merkaptopuryny i jej pochodnych z metalami dwuwartościowymi w zakresie $\text{pH} = 3 - 6$ [4]. 2-merkaptopuryna i 6-tioguanina odgrywają istotną rolę w procesach biochemicznych i często stosowane są jako składniki leków [3].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pomiary wykonywano przy użyciu: oscylopolarografu OP-3 firmy Unltra, mostka zmiennoprądowego typu Scheringa własnej konstrukcji [11], pehametru N-512-2, spektrofotometru SPECORD M40 firmy Carl Zeiss Jena, polarografów: zmiennoprądowego fali prostokątnej

OH-104 firmy Radel kis, AC-DC, PLP 225C firmy ZALMED.

Stosowano trójelektrodowy układ pomiarowy - kapiąca elektroda rtęciowa o wydajności $0,80 \text{ mg sec}^{-1}$ i czasie trwania kropli 4 sec przy wysokości zbiornika z rtęcią 50 cm; - elektroda kalomelowa wypełniona nasyconym roztworem NaCl - dno rtęciowe jako elektroda pomocnicza. Pomiarów wykonywano w temperaturze $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Roztwory sporządzano z odczynników cz.d.a. firmy POCh Gliwice lub Merck. Woda i rtęć były dwukrotnie destylowane. Roztwory odleniano azotem przepuszczonym uprzednio przez płuczki zawierające roztwór siarczynu wanadylu. Pojemność różniczkową warstwy podwójnej mierzo no metodą Randlesa [9] przy częstotliwości 800 Hz i amplitudzie 5 mV z błędem $\leq 0,2 \%$.

Wyniki pomiarów

Oznaczanie jonów Bi^{3+} ze względu na łatwą hydrolizę jest możliwe w roztworach silnie kwaśnych lub w obecności środków kompleksotwórczych.

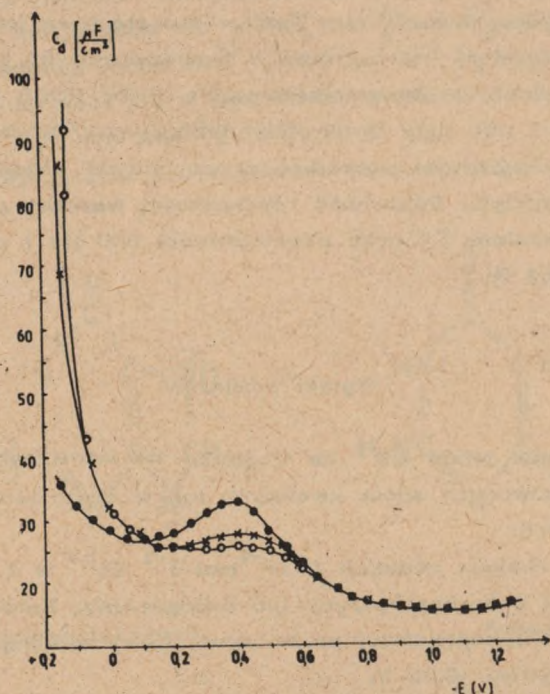
Badano reakcję redukcji $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i w obecności 2-merkaptopuryny lub 6-tioguaniny. Potencjał pików w polarografii zmiennoprądowej prostokątnej (sw) redukcji Bi^{3+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ wynosi $-0,02 \text{ V}$.

Rycina 1 przedstawia krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2-merkaptopuryny oraz $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 6-tioguaniny. W obszarze potencjałów redukcji Bi^{3+} ($\sim 0\text{V}$) w obecności badanych substancji organicznych występuje podwyższenie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej. Substancje te adsorbują się na KER dając obniżenie pojemności warstwy podwójnej w zakresie potencjałów: od $-0,1$ do $-0,55\text{V}$. Wybrane związki organiczne są aktywne polarograficznie przy potencjałach wyższych od $+0,05\text{V}$ dając fale odpowiadające anodowemu utlenianiu grup $-\text{SH}$ lub $-\text{C}=\text{S}$.

Stwierdzono, że dodatek 2-merkaptopuryny lub 6-tioguaniny do roztworu jonów Bi^{3+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ powoduje ca 6-krotny wzrost wysokości pików sw Bi^{3+} (ryc. 2) oraz zmniejszenie szerokości pików sw w połowie wysokości.

W tabeli 1 podano wartości potencjałów pików sw (E_p) $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i w obecności $1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

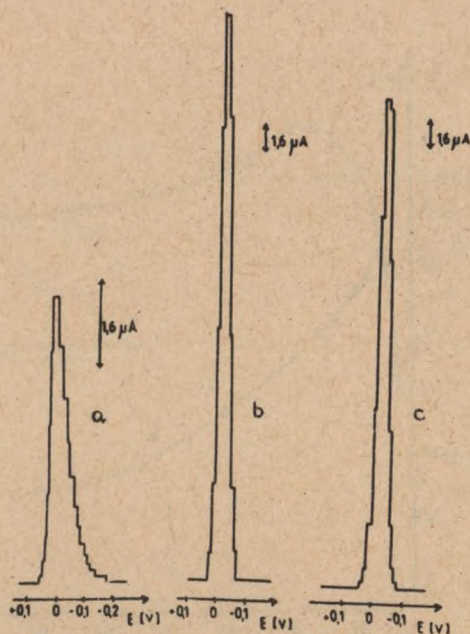
2-merkaptopuryny lub $0,54 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} 6-tioguaniny oraz szerokości tych pików w połowie wysokości ($\Delta E_{s/2}$).



Ryc. 1. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej

- 1 mol l^{-1} H_2SO_4
- 1 mol l^{-1} H_2SO_4 + $1,64 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} 2-merkaptopuryny
- x 1 mol l^{-1} H_2SO_4 + $0,54 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} 6-tioguaniny

Rycina 3 przedstawia zależności wysokości pików sw $5 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} Bi^{3+} w 1 mol l^{-1} H_2SO_4 od stężenia 2-merkaptopuryny i 6-tioguaniny. Na rycinie można wyróżnić 2 obszary: pierwszy, gdzie następuje wzrost wysokości pików sw wraz ze wzrostem stężenia substancji organicznych oraz drugi, gdzie przy dalszym wzroście stężenia substancji organicznej następuje zmniejszenie prądu pików sw. Należy jednak zaznaczyć, że wartości prądów pików redukcji Bi^{3+} w 1 mol l^{-1} H_2SO_4 są wyższe w obecności tych substancji organicznych w całym badanym obszarze stężeń. Ponieważ takie przebiegi zależności prądów pików sw od stężenia substancji organicznej odbiegają od ogólnie obserwowanych nie można jednoznacznie określić przyczyny zachodzenia

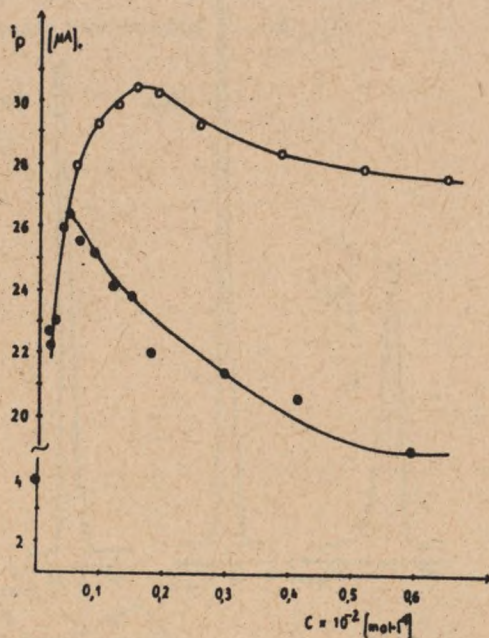


Ryc. 2. Polarogramy sw a. $5 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} Bi^{3+} w 1 mol l^{-1} H_2SO_4
 b. $5 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} Bi^{3+} w 1 mol l^{-1} H_2SO_4 + $1,64 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} 2-merkaptopuryny
 c. $5 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} Bi^{3+} w 1 mol l^{-1} H_2SO_4 + $0,54 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} 6-tioguaniny

takiego zjawiska. Najprawdopodobniej wiąże się to z faktem, że przy wzroście stężenia związku organicznego rozszerza się obszar adsorpcji i tym samym potencjał redukcji jonu Bi^{3+} znajduje się w obszarze obniżonej pojemności różniczkowej warstwy podwójnej w stosunku do elektrolitu podstawowego.

W roztworach zawierających $1,64 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} 2-merkaptopuryny i $0,54 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} 6-tioguaniny obserwuje się maksymalny wzrost prądu pików redukcji jonów Bi^{3+} .

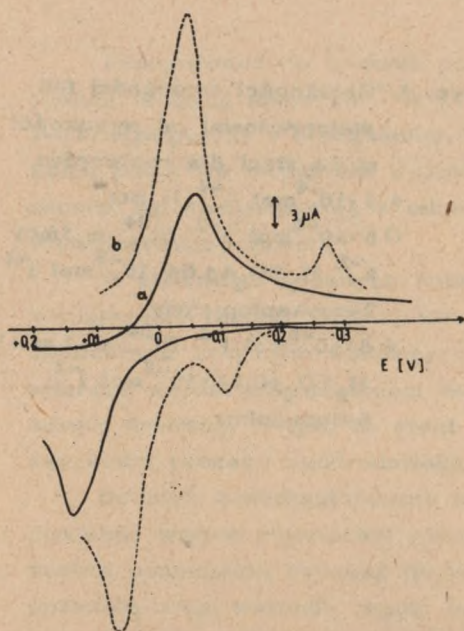
Ryciny 4 i 5 przedstawiają cykliczne krzywe voltamperometryczne roztworów $5 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} Bi^{3+} w 1 mol l^{-1} H_2SO_4 (a) i w obecności badanych substancji organicznych (b). Dodatek 6-tioguaniny lub 2-merkaptopuryny do roztworu jonów Bi^{3+} powoduje zmniejszenie różnicy potencjałów pików katodowego i anodowego oraz wzrost wysokości tych pików.



Ryc. 3. Wykres zależności prądu piku sw $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ od stężenia: 2-merkaptopuryny (o) 6-tioguaniny (*)

Zależność prądu granicznego od wysokości słupa rtęci (ryc. 6) dla roztworów $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ oraz z dodatkiem $1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2-merkaptopuryny lub $0,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 6-tioguaniny są niemal pokrywającymi się prostymi równoległymi.

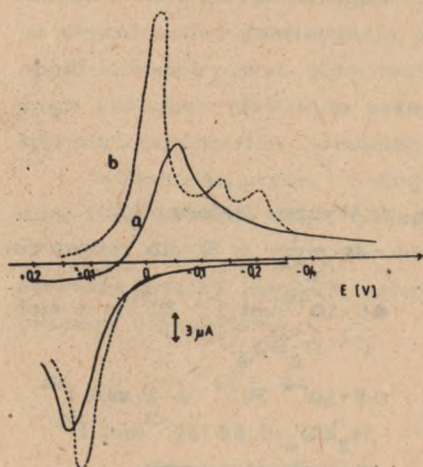
Analizę logarymiczną fal polarograficznych stałoprądowych (dc) redukcji jonów Bi^{3+} i w obecności badanych substancji organicznych przedstawia ryc. 7. Dodatek do roztworu substancji organicznej powoduje zmniejszenie nachylenia krzywej $\lg \frac{i}{i_d - i} - E$. Z analizy logarymicznej fali dc wyznaczono wartości odwracalnych potencjałów półfali $E_{1/2}^r$ (tabela 1).



Ryc. 4. Cykliczne krzywe voltamperometryczne roztworów:

a. $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$,

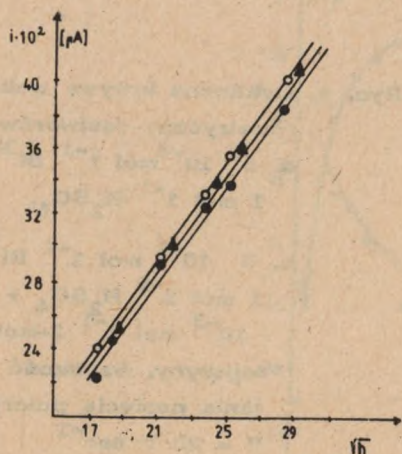
b. $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2-merkaptopuryny. Szybkość narastania napięcia polaryzacji $V = 20 \text{ V sec}^{-1}$



Ryc. 5. Cykliczne krzywe voltamperometryczne roztworów:

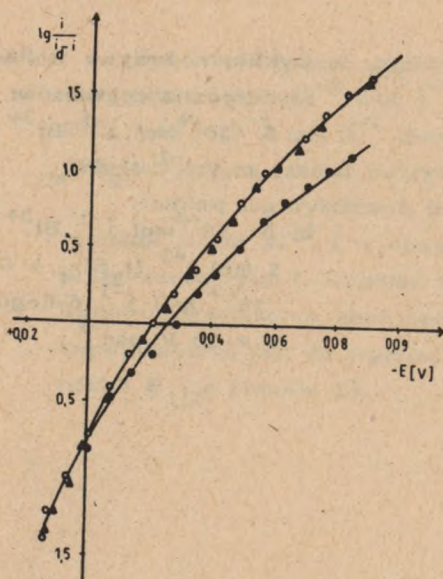
a. $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$,

b. $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 6-tioguaniny, $V = 20 \text{ V sec}^{-1}$



Ryc. 6. Zależności wysokości fali stałoprądowej od wysokości słupa rtęci dla roztworów:

- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$,
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2-merkaptopuryny
- ▲ $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 6-tioguaniny



Ryc. 7. Wykres zależności

$\lg \frac{i_l}{d} - E$ dla roztworów

- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2-merkaptopuryny
- ▲ $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 6-tioguaniny

WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że odwracalność reakcji redukcji jonów Bi^{3+} w 1 mol l^{-1} H_2SO_4 wzrasta w obecności 2-merkaptopuryny i 6-tioguaniny. Świadczy o tym zmniejszenie szerokości pików sw w połowie wysokości ($\Delta E_{s/2}$) oraz analiza logarytmiczna fali statoprądowej, a także przebieg cyklicznych krzywych woltamperometrycznych.

W obecności badanych substancji organicznych obserwuje się zmniejszenie różnicy potencjałów pików katodowego i anodowego na cyklicznych krzywych woltamperometrycznych. Fakt ten wyraźnie potwierdza wzrost odwracalności redukcji jonów Bi^{3+} na KER, a tym samym świadczy o tym, że efekt cap-pair jest związany ze wzrostem szybkości procesu elektrodowego, a nie z efektem nagromadzenia.

Dodatek 2-merkaptopuryny lub 6-tioguaniny do 1 mol l^{-1} H_2SO_4 powoduje wzrost pojemności różniczkowej warstwy podwójnej w obszarze potencjałów redukcji jonów Bi^{3+} . Tym samym substancje te spełniają drugi warunek reguły cap-pair [10].

W przyspieszaniu elektrowędukcji Bi^{3+} główną rolę odgrywa adsorpcja 2-merkaptopuryny lub 6-tioguaniny na KER oraz tworzenie nietrwałych kompleksów Bi^{3+} z badanymi substancjami organicznymi. Istnienie nietrwałych kompleksów jonów bizmutu z badanymi związkami organicznymi potwierdzają przeprowadzone przez nas pomiary spektrofotometryczne. Kompleksy te łatwiej redukują się na KER, o czym świadczy niewielkie przesunięcie potencjałów E_p i $E_{1/2r}$ w kierunku potencjałów dodatnich.

2-merkaptopuryna i 6-tioguanina chemisorbuje się na powierzchni KER tworząc słabe wiązania kowalencyjne między atomami siarki i rtęci [15]. W tych warunkach jest bardzo prawdopodobne powstawanie mostka Hg-S-Bi , który spełnia istotną rolę w przyspieszaniu procesu elektrodowego.

Tab. 1. Wartości potencjałów pików sw (E_p); szerokości pików sw w połowie wysokości ($\Delta E_{s/2}$) oraz wartości odwracalnych potencjałów półkuli ($E_{1/2^r}$) redukcji jonów Bi^{3+} w 1 mol l^{-1} H_2SO_4 i z dodatkiem badanych substancji organicznych

Skład roztworu	E_p [v]	$\Delta E_{s/2}$ [v]	$E_{1/2^r}$ [v]
$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	- 0,025	0,060	- 0,039
$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ + $+ 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2-merkaptopuryna	- 0,020	0,037	- 0,034
$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ + $+ 0,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 6-tioguanina	- 0,022	0,038	- 0,030

LITERATURA

1. Bond A.M.: J. Electroanal. Chem., 23, 269 (1969).
2. Bond A.M.: Electrochim. Acta, 17, 769 (1972).
3. Filipov D.: Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., 16, 61 (1963).
4. Cheney G., Freiser H., Fernando Q.: J. Am. Chem. Soc., 81, 2611 (1959).
5. Hamelin A., Valette G.: J. Phys. Chem., 63, 1285 (1966).
6. Lovreček B., Mekjavič J.: J. Electrochim. Acta, 14, 301 (1969).
7. Łosiew W.W., Gorodeckij W.W.: Electrochimija, 3, 1061 (1967).
8. Moussa A., Sammour H.M.: J. Chem. Soc., 2151 (1960).

9. Randles J.E.B.: Transaction of the Symposium on Electrode Processes, Wiley, New York, (1961).
10. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: J. Electroanal. Chem., 90, 299 (1978).
11. Sykut K., Dalmata G., Halliop W., Szaran J.: Ann. UMCS, 33, 17, 211 (1978).
12. Sykut K., Saba J., Marczewska B., Dalmata G.: J. Electroanal. Chem., 178, 295 (1984).
13. Tamamushi R., Tanaka N., Electrochim. Acta, 9, 963 (1964).
14. Wrona P.: Praca doktorska, UW, Warszawa 1975.
15. Ikeda O., Jimbo H., Tamura K.: J. Electroanal. Chem., 137, 127 (1982).

S U M M A R Y

It was examined the influence of 2-mercaptapurine and 6-thioguanine on the polarographic reduction of Bi^{3+} ions in H_2SO_4 . These organic substances meet the conditions determined by the cap-pair principle. Acceleration of Bi^{3+} electroreduction is based on the formation unstable complexes which are reduced easier on the mercury electrode.

Р Е З Ю М Е

Исследовано влияние 2-merkaptopуриты и 6-тиогуатины на полярграфическое восстановление бизмута в серной кислоте. Упомянутые оргатические соединения выполняют условия определенныя формулой "cap-pair". В ускорении электровосстановления ионов Bi^{3+} существенную роль играет образование неустойчивых комплексов, которые легче восстанавливаются на ртутном электроде.

Złożono w Redakcji 1987.03.28.

