

СОЗДАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПАМИНА В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

The present study demonstrate electrochemical polymerization of 1,2 – diaminobenzene (o – phenylenediamine) on glassy carbon electrode in neutral solution (pH = 7,0) and its permselective behaviour towards electrooxidation and determination of dopamine in the presence of ascorbic acid.

Для повышения селективности определения допамина в присутствии аскорбиновой кислоты было проведено модифицирование поверхности углеситаллового электрода полимерной пленкой о-фенилендиамин при pH = 7,0. Показано, что полученная полимерная пленка в нейтральных растворах выполняет роль катионообменной мембраны, блокируя доступ к поверхности электрода отрицательно заряженных ионов. Предложенный способ модифицирования электродной поверхности позволяет селективно определять допамин в нейтральных растворах (pH = 7,0) в присутствии аскорбиновой кислоты.

Определение допамина и его метаболитов является важной задачей современного анализа, поскольку недостаток допамина (3-гидрокситирамина) в организме человека способен вызвать такие нарушения мозговой деятельности, как болезнь Паркинсона и шизофрения [1]. Наиболее удобным способом для эспресс-детектирования допамина и других физиологически активных катехол- и индоламинов представляется использование проточно-инжекционных электрохимических сенсоров. Наряду с допамином в биохимических объектах и в лекарственных препаратах содержится аскорбиновая кислота, окисляющаяся на стеклоуглеродном электроде в том же интервале потенциалов, что и допамин [2], вследствие чего использование чистого стеклоуглерода в качестве материала рабочего электрода нецелесообразно.

Известно, что мочева кислота также затрудняет анализ допамина, мелатонина и других нейротрансмиттеров на стеклоуглеродных электродах [3]. Вследствие перечисленных причин для селективного электрохимического определения катехол- и индоламинов используют модифицированные различными способами электроды [4-7]. В [5] анализ смеси допамина и серотонина проводили на стеклоуглеродном электроде, на поверхность которого электрохимически наносили слой поли (о-фенилендиамин) из раствора, содержащего 1 М серную кислоту. Было показано, что такой способ модифицирования поверхности стеклоуглерода позволяет проводить селективное определение допамина в присутствии аскорбиновой кислоты. В настоящей работе была осуществлена электрохимическая полимеризация о-фенилендиамин из нейтрального раствора (pH = 7,0), и проведен анализ смеси допамина и аскорбиновой кислоты на модифицированном таким образом электроде.

Экспериментальная часть. Электрохимические измерения проводили с помощью вольтамперометрического комплекса ЭКОТЕСТ-ВА при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, вспомогательным электродом – платиновая проволока. В качестве рабочего электрода использовали углеситалловый электрод (d = 4,0 мм), на поверхность которого электрохимически наносили слой поли - (о-фенилендиамин).

О-фенилендиамин (MERCK) использовали без предварительной очистки. Пленку поли – (о-фенилендиамин) наносили на поверхность углеситаллового электрода в потенциодинамическом режиме из раствора, содержащего 0,01 М 1,2-диаминбензола. pH поддерживали на уровне 7,0 с помощью фосфатного буферного раствора. Буферный раствор готовили смешением 0,01 М растворов дигидрофосфата и гидрофосфата натрия. Ионную силу создавали при помощи хлорида калия (СКCl = 0,1 М). Перед нанесением полимерной пленки поверхность рабочего электрода промывали этанолом, за-

тем полировали алюминиевым порошком и промывали дистиллированной водой. Потенциал рабочего электрода изменяли в пределах $0,0 \div +0,9$ В (н.к.э.) со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с (25 циклов). Значения потенциалов, указанные в работе, даны относительно потенциала насыщенного каломельного электрода. Перед нанесением пленки раствор о-фенилендиамина продували инертным газом в течение 20-ти минут. В процессе роста полимерной пленки регистрировали циклические вольтамперограммы.

Использованные в работе растворы готовили на бидистиллированной воде. Допамин гидрохлорид (SIGMA) и аскорбиновая кислота (MERCK) не подвергались дополнительной очистке. Все измерения проводили в свежеприготовленных растворах, предварительно продутых инертным газом в течение не менее 20 минут.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) процесса нанесения полимерной пленки о-фенилендиамина. На анодной ветви ЦВА, соответствующей первому циклу, в интервале потенциалов $+0,2 \div +0,8$ В наблюдаются два широких пика, отвечающих процессу окисления о-фенилендиамина. При дальнейшем циклировании в этой области потенциалов происходит резкое уменьшение тока окисления, что свидетельствует о формировании полимерной пленки, блокирующей доступ молекул мономера к поверхности электрода.

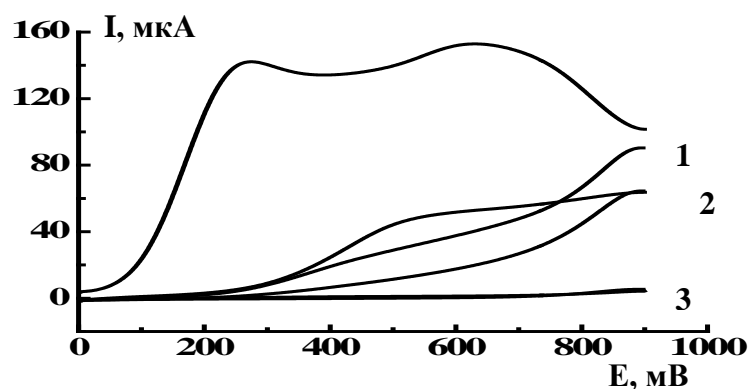


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы нанесения поли-(о-фенилендиамина) на поверхность углеситаллового электрода (рН = 7,0; количество циклов – 25). 1 – первый цикл; 2 – второй цикл; 3 – двадцатый цикл.

В ряде работ [5, 8] было показано, что пленка поли – (о-фенилендиамина), не будучи электроактивной, обладает селективностью по отношению к положительно заряженным частицам и блокирует доступ к поверхности электрода отрицательно заряженных ионов. По всей видимости, это связано с высокой электронной плотностью бензольного кольца и наличием на атоме азота в аминогруппе неподеленной электронной пары [9, 10].

Для определения селективности полученной полимерной пленки по отношению к катионам и анионам были выбраны 2 обратимые окислительно-восстановительные пары: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. ЦВА этих пар на чистом углеситалловом электроде и на электроде, модифицированном о-фенилендиамином, полученные в фосфатном буферном растворе, представлены на рис. 2. На ЦВА для обеих ред-окс пар на немодифицированном электроде фиксируются токи окисления и восстановления, в то время как нанесенная на поверхность углеситаллового электрода полимерная пленка о-фенилендиамина препятствует восстановлению иона гексацианоферрата (III) (рис. 2А).

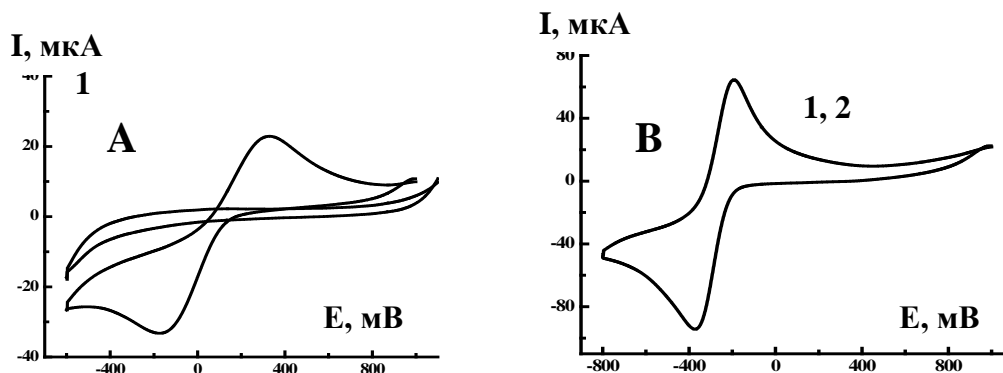


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ (А) и $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ (В) : 1 – углеситалловый электрод; 2 – электрод, модифицированный поли – (о-фенилендиамином).

Вид ЦВА пары $[Ru(NH_3)_6]^{3+} / [Ru(NH_3)_6]^{2+}$ на модифицированном электроде остается точно таким же, как и на немодифицированном электроде (рис. 2В). Приведенные данные свидетельствуют о том, что полученная пленка поли – (о-фенилендиамнина) может выполнять роль катионообменной мембраны и блокировать доступ к поверхности электрода отрицательно заряженных частиц, что неоднократно отмечалось другими авторами [5, 8,10].

В нейтральных растворах аскорбиновая и мочевая кислоты находятся в анионной форме, в то время как молекулы веществ – нейротрансмиттеров являются чаще всего катионами [11]. Исходя из этого логично предположить, что модифицирование углеситаллового электрода поли – (о-фенилендиамином) позволит осуществить определение допамина и других молекул нейротрансмиттеров в присутствии аскорбиновой и мочевой кислот.

На рис. 3 приведены ЦВА аскорбиновой кислоты ($C = 10^{-3} M$), полученные в фосфатном буферном растворе ($pH = 7,0$) на немодифицированном и модифицированном электродах. Как и следовало ожидать, нанесенная на поверхность углеситаллового электрода пленка поли – (о – фенилендиамнина) блокирует доступ отрицательно заряженных ионов аскорбиновой кислоты к поверхности электрода (рис. 3).

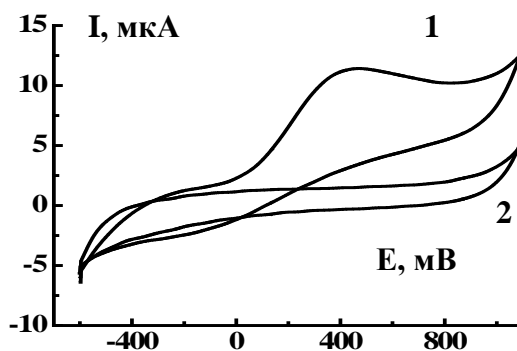


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы аскорбиновой кислоты ($C = 10^{-3} M$) в фосфатном буферном растворе ($pH = 7,0$): 1 – углеситалловый электрод; 2 – электрод, модифицированный поли – (о-фенилендиамином).

Анодная ветвь ЦВА допамина ($C_{ДА} = 10^{-4} M$) в присутствии десятикратного избытка аскорбиновой кислоты, полученной на модифицированном электроде в фосфатном буферном растворе, представлена на рис. 4.

Предварительные исследования показали, что в фосфатном буферном растворе при $pH = 7,0$ пленка поли –(о-фенилендиамнина) не является электрохимически актив-

ной в интервале потенциалов - 0,4 - + 0,9 В (рис.4), что полностью согласуется с результатами работ [5, 12].

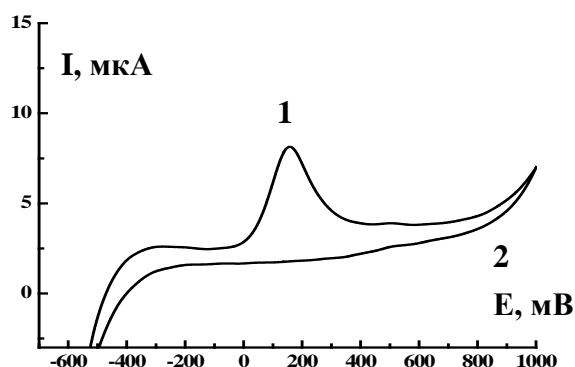


Рис. 4. Анодная ветвь ЦВА смеси допамина ($C = 10^{-4}$ М) и аскорбиновой кислоты ($C = 10^{-3}$ М) в фосфатном буферном растворе ($pH = 7,0$) на углесталловом электроде, модифицированном поли-(о-фенилендиамином): 1 – смесь допамина и аскорбиновой кислоты; 2 – фосфатный буферный раствор ($pH = 7,0$).

Следует заметить, что потенциал пика окисления допамина на электроде, модифицированном о-фенилендиамином, остается таким же, как и на электроде, не подвергнутому модифицированию. В то же время авторы [5] отмечали, что потенциал окисления допамина на модифицированном поли – (о-фенилендиамином) электроде сдвигается на 100 мВ в катодную сторону по сравнению с чистым стеклоуглеродом.

В ходе работы было установлено, что для получения на ЦВА воспроизводимого отклика, соответствующего окислению допамина, электрод с нанесенной на него полимерной пленкой необходимо было предварительно выдерживать в анализируемом растворе в течение 5 минут.

С целью увеличения чувствительности определения допамина было проведено исследование зависимости величины аналитического сигнала (тока окисления) от толщины пленки (количества циклов нанесения). Обнаружено, что максимальная чувствительность достигалась при нанесении пленки в течение 25 циклов. При уменьшении количества циклов, соответствующих процессу нанесения пленки, теряется селективность в отношении анионов.

В ходе работы с целью повышения селективности определения допамина в присутствии аскорбиновой кислоты было проведено модифицирование поверхности углесталлового электрода полимерной пленкой о-фенилендиамином при $pH = 7,0$. Показано, что полученная полимерная пленка в нейтральных растворах выполняет роль катионообменной мембраны, блокируя доступ к поверхности электрода отрицательно заряженных ионов. Предложенный способ модифицирования электродной поверхности позволяет селективно определять допамин в нейтральных растворах ($pH = 7,0$) в присутствии десятикратного избытка аскорбиновой кислоты.

Работа выполнена на базе ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

Авторы выражают глубокую признательность и благодарность за помощь в работе коллективу лаборатории проблем аналитической химии ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова и зав. лабораторией, д.х.н. Л.К. Шпигун.

Список литературы

1. M. Wightman, L.J. May, A.C. Michael// *Analytical Chemistry*. V. 60. 1988. P. 769A.
2. J.M. Zen, P.J. Chen// *Analytical Chemistry*. V. 69. 1997. P. 5087.

3. J. Oni, T. Nyokong// *Analytica Chimica Acta*. V. 434. 2001. P. 9.
4. J. Wang, P. Tuzhi// *Analytical Chemistry*. V. 58. 1986. P. 3257.
5. T. Selvaraju, R. Ramaraj// *Journal of Applied Electrochemistry*. V. 33. 2003. P. 759.
6. Y. Chen, J. Yuan, X. Wang, Ch. Tian// *Analytical Science*. V. 20. 2004. P. 1725.
7. H. Zhao, Y. Zhang, Zh. Yuan// *Analytica Chimica Acta*. V. 454. 2002. P. 75.
8. Z. Liu, S. Huang, D. Jiang, B. Liu, J. Kong// *Analytical Letters*. V. 37. 2004. P. 2283.
9. J.M. Elliott, L.M. Cabuche, P.N. Bartlett// *Analytical Chemistry*. V. 73. 2001. P. 2855.
10. T. Komura, Y. Funahasi, T. Yamaguti, K. Takahasi// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. V. 446. 1998. P. 113.
11. J.W. Mo, B. Ogorevc// *Analytical Chemistry*. V. 73. 2001. P. 1196.
12. S.M. Golabi, A. Nozard// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. V. 521. 2002. P. 161.

УДК 542.943

А.М. Егоров, С.А. Матюхова*, Е.А. Дашкова.

Тулский государственный университет, Тула, Россия

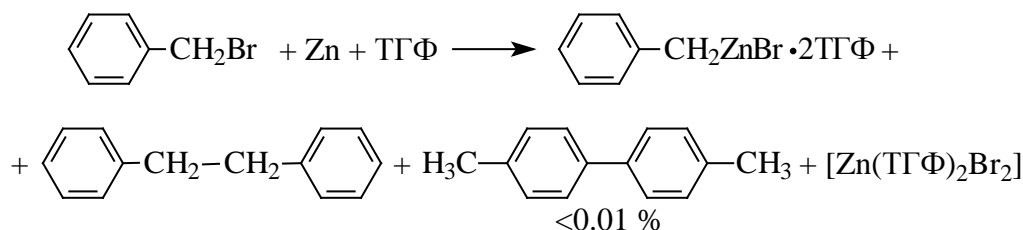
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

РЕАКЦИЯ БЕНЗИЛБРОМИДА С ЦИНКОМ В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

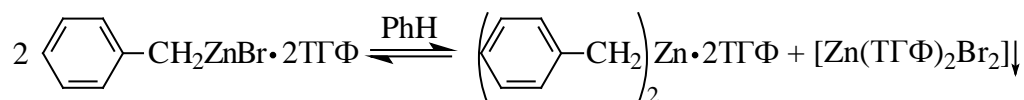
The reaction of zinc with benzyl bromide in tetrahydrofuran was studied. It was found that reaction occurs according radical mechanism to form the benzyl radicals. The mechanism of reaction is suggested.

Исследована реакция бензилбромидом с цинком в ТГФ. Было показано, что реакция осуществляется с по радикальному механизму с образованием бензильного радикала. Предложен механизм реакции.

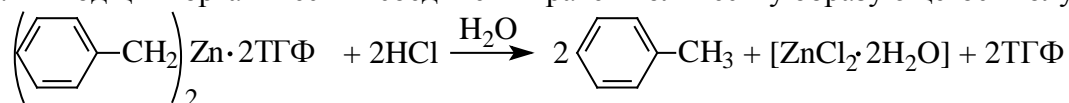
Цинк быстро реагирует с бензилбромидом в ТГФ (тетрагидрофуране) в инертной атмосфере, при этом образуются комплексные соединения Zn (II), цинкорганические соединения, а также 1,2-дифенилэтан и следовые количества (<0.01%) 4,4'-дитолила:



При добавлении бензола к реакционной смеси в растворе образуются белые кристаллы комплексных соединений Zn (II) (~51%), а также диалкилцинк:



После отделения $[\text{Zn}(\text{ТГФ})_2\text{Br}_2]$ реакционные смеси обрабатывали 20% HCl в H₂O. Выход цинкорганических соединений равен количеству образующегося толуола:



Анализ газовой фазы показал, что водород и его дейтероаналоги при этом не образуются. В водных растворах методом ионной хроматографии были обнаружены катионы Zn²⁺ и анионы Cl⁻, соотношение которых соответствует формуле ZnCl₂. Выпариванием были получены бесцветные кристаллы ZnCl₂·2H₂O. Наличие в реакционных