

УДК 544.654.076.324.2

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ АЛАНІНУ В ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

О. Лут¹, О. Шевченко¹, О. Аксіментьєва²

¹Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка, 81, 18031 Черкаси, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

З використанням лінійної та циклічної вольтамперометрії вивчено електрохімічну поведінку аланіну (α -амінопропанової кислоти) на платиновому електроді в лужному середовищі на фоні літій перхлорату. З'ясовано, що аланін має вищі потенціали розряду порівняно з гліцином за загального необоротного характеру процесу, що добре узгоджується з розрахунком кінетичних параметрів електроокиснення. На підставі електрохімічних досліджень та ідентифікації продуктів реакції визначено, що процес електроокиснення аланіну в лужному середовищі відбувається завдяки декарбоксилюванню аніона амінокислоти.

Ключові слова: вольтамперометрія, аланін, потенціал окиснення, кінетичні параметри.

Останнім десятиріччям значно посилилось зацікавлення до вивчення кінетики і механізму взаємодії білків з електродною поверхнею, оскільки ці дослідження належать до найважливіших питань біоелектрокаталізу [1, 2]. Молекула білка є складноорганізованим поліпептидним ланцюгом, побудованим з амінокислот, тому на першому етапі необхідно дослідити електрохімічну поведінку простих амінокислот, зокрема, у середовищах з різним значенням рН [3–5]. Найпростішим представником класу амінокислот поряд з гліцином (аміноетановою кислотою) є аланін (альфа-амінопропанова кислота — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) – важливе джерело енергії для головного мозку та центральної нервової системи, яке бере активну участь у метаболізмі цукрів та органічних кислот [1]. Однак, відомості про механізм електроокиснення аланіну доволі суперечливі [4, 6], зокрема, анодні процеси за участю аланіну в лужному середовищі вивчені недостатньо.

Відомо [6, 7–9], що в лужному середовищі внаслідок адсорбції аніонів амінокислот відбувається витіснення з поверхні електрода молекул води і, відповідно, сповільнюється процес її електрохімічного розряду. Процес електроокиснення аніонів гліцину та аланіну на Pt відбувається з адсорбованого стану [6, 7], причому для аланіну спостерігають два максимуми струму [6]. ІЧ-спектроскопією відбивання *in situ* на електроді ідентифікують продукти окиснення CN^- , CO та частинки типу CN_x [6, 7]. Потенціали окиснення аланіну суттєво залежать від типу електродної поверхні та значення рН. У слабколужному розчині (на фоні 0,5 М KHCO_3) струми окиснення аланіну на легованій бором поверхні вуглецевого електрода мало відрізняються від фонових [10]. Знайдено, що продуктом окиснення 2-амінопропанової кислоти на Pt електроді є ціанід, який, міцно адсорбуючись, блокує поверхню електрода, утруднюючи подальше окиснення [11].

Для визначення кінетичних параметрів процесу електроокиснення та можливого його механізму ми досліджували електрохімічну поведінку аланіну в лужному середовищі на поверхні платини.

Дослідження проводили у термостатованій трисекційній комірці зі скляним кожухом, підключеним до водного ультратермостата УТ-77. Робочим електродом була платинова дротина з площею поверхні $1,4 \times 10^{-5} \text{ м}^2$, допоміжним – пластинка платинованої платини, електрод порівняння – насичений аргентум-хлоридний. Джерело живлення – потенціостат ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8, поляризаційні криві реєстрували за допомогою програми Sianse Plotter. Розчини α -амінопропанової кислоти марки Merck готували на фоновому розчині 0,5 М LiClO_4 марки х.ч. Лужне середовище створювали введенням кристалічного NaOH марки х.ч. Дослідження проводили без примусового перемішування в інтервалі температур $(293\text{--}333) \pm 1 \text{ К}$. Перед кожним вимірюванням протягом 15–20 хв через комірку барботували очищений аргон.

Продукти електроокиснення ідентифікували за стандартними методиками [12]. Наявність карбоксильних груп визначали за допомогою потенціометричного титрування розчину до і після електролізу.

Ми з'ясували, що на платиновому електроді досліджувана амінокислота окиснюється в розчинах з $\text{pH} = 12$ і вище тільки після досягнення потенціалів $E > 1,4 \text{ В}$ (рис. 1). На анодних ділянках поляризаційних кривих, на відміну від фонові кривої, в інтервалі потенціалів 1,5–1,8 В спостерігали чітко виражені максимуми струму, висота яких лінійно залежить від концентрації деполаризатора ($C_{\text{ал}}$), що дає змогу виконати кількісні визначення аланіну у водних розчинах [4].

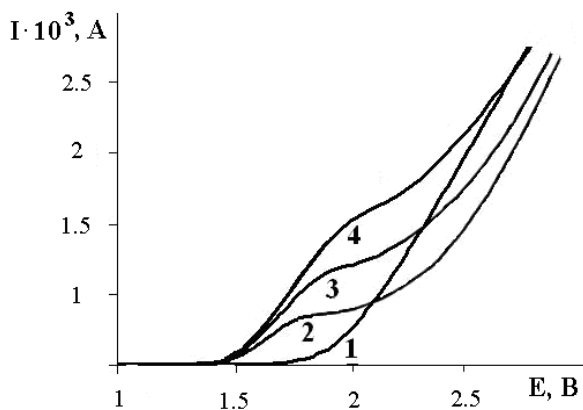


Рис. 1. Вольтамперні криві окиснення аланіну різної концентрації на фоні 0,5 М водного розчину LiClO_4 ($\text{pH} = 12$, $v = 0,02 \text{ В/с}$). $C_{\text{ал}}$: 1 – 0 (фон); 2 – 0,02 М; 3 – 0,05 М; 4 – 0,1 М

Потенціали електроокиснення аланіну (амінопропанової кислоти) на платині є в інтервалі $E_{\text{ок}} = 1,4\text{--}1,76 \text{ В}$, тобто порівняно з аміноетановою кислотою (гліцином) зростають майже на 0,45 В [8]. Імовірно, збільшення довжини вуглеводневого ланцюга у молекулі аланіну веде до зниження її електрохімічної активності, що може бути пов'язане зі зменшенням полярності електрохімічно активних груп [9].

На процес окиснення амінокислот суттєво впливає швидкість накладання потенціалу (E) на робочий електрод. Завдяки зростанню швидкості розгортки збільшується інтенсивність розряду деполяризатора, у цьому разі зростають як струми анодних максимумів, так і перенапряга електроокиснення аланіну (рис. 2), що характерно для електрохімічних процесів, які відбуваються з адсорбованого стану [9, 11]. Значення потенціалу півхвилі $E_{1/2}$ при цьому становлять $1,6 \pm 0,1$ В (див. рис. 2, таблицю).

Кінетичні параметри електроокиснення амінокислот (рН = 12)

Амінокислота	$E_{1/2}$, В	Критерій Семерано, X_v	$k_s \cdot 10^2$, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$D_{\text{эф}} \cdot 10^{10}$, $\text{м}^2/\text{с}$	Енергія активації, E , кДж/моль
Амінопропанова (аланін)	$1,6 \pm 0,1$	0,6	$9,6 \pm 0,5$	$9,6 \pm 0,5$	28 ± 2
Аміноетанова (гліцин)	$1,1 \pm 0,1$	0,35	$18,6 \pm 0,7$	$5,8 \pm 0,5$	20 ± 2

Відсутність струмів відновлення при зворотних гілках вольтамперних кривих свідчить про необоротність процесу окиснення амінопропанової кислоти (див. рис. 2). Розрахований згідно з [13] діагностичний критерій Семерано (X_v) виявився меншим від одиниці (див. таблицю), а отримана експериментальна залежність потенціалу максимуму E^m від логарифма швидкості розгортки – лінійна (рис. 3), що додатково підтверджує необоротність процесу.

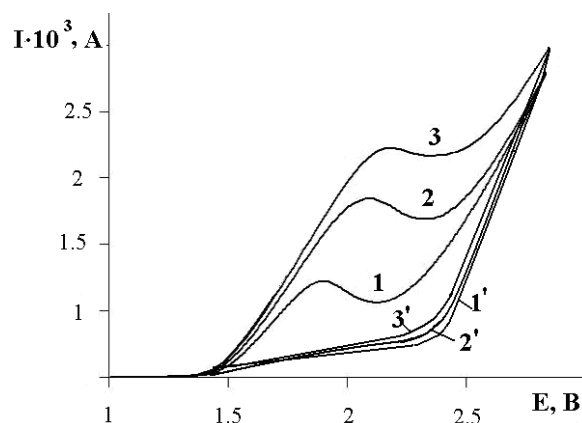


Рис. 2. Циклічні вольтамперні криві окиснення 0,05М розчину аланіну на платині на фоні 0,5 М водного розчину LiClO_4 при рН = 12 (I , 2, 3 – анодні ділянки; I' , 2', 3' – катодні ділянки кривих). Швидкість розгортки v , В/с: 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1

Розраховані на підставі аналізу вольтамперних кривих для необоротних процесів [9, 13, 14] ефективна константа швидкості k_s електроокиснення аланіну та коефіцієнт дифузії $D_{\text{эф}}$ (див. таблицю) добре узгоджуються зі значеннями, наведеними в літературі для інших амінокислот [3–6]. Для порівняння електрохімічних параметрів у таблиці також наведено параметри електрохімічного окиснення гліцину [8].

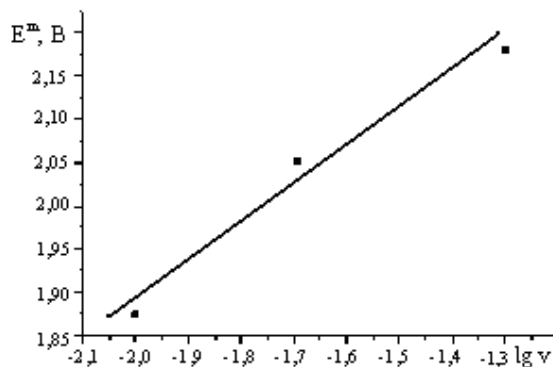


Рис. 3. Залежність потенціалу максимумів окиснення 0,05 М розчину аланіну на фоні 0,5 М водного розчину LiClO₄ від логарифма швидкості розгортки потенціалу на Pt при pH = 12

Відомо [9, 14], що загалом швидкість електрохімічних реакцій, у тому числі й електрохімічного окиснення амінокислот, з підвищенням температури зростає. На вольт-амперних кривих окиснення аланіну, знятих за температур 293–333 К, простежується зростання струму анодних максимумів, що свідчить про на збільшення швидкості електрохімічного окиснення. За температурною залежністю густини струмів максимумів у координатах $\ln i - 1/T$ (рис. 4) розраховували енергію активації досліджуваного процесу.

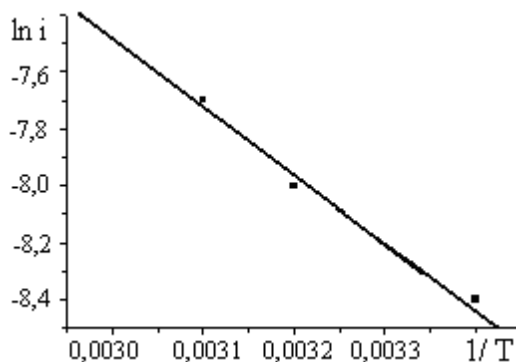


Рис. 4. Напівлогарифмічна залежність густини струму анодного максимуму від оберненого значення температури для реакції електроокиснення 0,05 М розчину аланіну на фоні 0,5 М водного розчину LiClO₄ (pH = 12, $v = 0,02$ В/с)

Ефективна енергія активації електроокиснення аланіну, як і більшості інших амінокислот [3–5], є в межах $E_a = 20\text{--}30$ кДж/моль. Водночас, для амінопропанової кислоти значення E_a дещо вищі порівняно з аміноетановою (див. таблицю).

Для визначення кінцевих продуктів електроокиснення аланіну провели препаративний електроліз та проаналізували розчин на наявні функціональні групи. У розчині після електролізу не виявлено карбоксильної чи альдегідної групи. Результати потенціометричного титрування розчину після електролізу також свідчать про

відсутність карбоксильної групи. За реактивом Несслера [15] аміак у розчині (у вигляді амонієвого катіона) не виявили. Отже, можна припустити, що окиснення аланіну в лужних розчинах відбувається завдяки декарбоксилюванню аніона аланіну з елімінуванням вуглекислого газу та утворенням ціанідів як кінцевих продуктів.

Отже, проведені дослідження дали змогу визначити особливості електрохімічної поведінки α -амінопропанової кислоти на поверхні платинового електрода, зокрема, виявити вищі потенціали її розряду, порівняно з гліцином та необоротний характер процесу, що добре узгоджується з розрахунком кінетичних параметрів. На підставі електрохімічних досліджень, ідентифікації продуктів електроокиснення можна припустити, що окиснення аланіну в лужних розчинах відбувається завдяки декарбоксилюванню.

1. *Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В.* Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001.
2. *Варфоломеев С.Д., Евдокимов Ю.М., Островский М.А.* Сенсорная биология, сенсорные технологии и создание новых органов чувств человека // Вестн. Рос. АН. 2000. № 1. С. 99–108.
3. *Лут Е.А., Минаев Б.Ф., Аксіментьєва Е.И., Шевченко А.П.* Квантово-химическое и электрохимическое исследование окисления метионина в различных средах // Укр. хим. журн. 2010. Т. 76. № 1–2. С. 125–125.
4. *Швядас В.К.* О возможности вольтамперометрического определения α -аминокислот // Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия. 1998. Т. 25. № 1. С. 56–58.
5. *Лут О.А., Шевченко О.П., Аксіментьєва О.І.* Особливості електрохімічного окиснення глутамінової кислоти в лужному середовищі // Укр. хім. журн. 2011. Т. 77. № 2. С. 101–106.
6. *Карташова Т.В.* Адсорбция и электроокисление глицина и α -аланина на платине. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2007.
7. *Введенский А.В., Бобринская Е.В., Карташова Т.В.* Линейная вольтамперометрия Ох-Red процесса с использованием изотермы адсорбции Конуэя–Гилеади // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 264–272.
8. *Білий О.В., Лут О.А.* Потенціодинамічне та осцилополярографічне дослідження водних розчинів гліцину // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2006. № 47. С. 295–301.
9. *Органическая электрохимия* [М. Бейзер, Х. Лунд.], пер. с англ. В. А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова. М.: Химия, 1988.
10. *Степанов Г.Р.* Качественный химический полумикроанализ неорганических веществ. Минск: Высшая школа, 1971.
11. *Chailapakul O., Popa E., Tai H.* The electrooxidation of organic acids at boron-doped diamond electrodes // Electrochem. Comm. 2000. Vol. 2. P. 422–426.
12. *Huerta F., Morallon E., Cases F. et al.* Electrooxidation of aminoacids on Pt (111) // J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 431. P. 269.
13. *Гороховская В.И., Гороховский В.М.* Практикум по электрохимическим методам анализа. М.: Высшая школа, 1983. С. 7–12.
14. *Делахей П.* Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967.
15. *Файгель Ф., Ангер М.* Капельный анализ неорганических веществ. М.: Мир, 1976.

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ALANINE IN ALKALINE MEDIA

O. Lut¹, O. Shevchenko¹, O. Aksimentyeva²

¹*Bogdan Chmelnytskyi Cherkass National University,
Shevchenko Sq., 81, 18031 Cherkassy, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

By means of linear and cyclic voltammetry it is studied the electrochemical behavior of alanine (α -aminopropane acid) on Pt electrode in alkaline media with lithium perchlorate as supporting electrolyte. It was established that alanine demonstrate a higher discharge potential as compared with glycine at overall irreversible character of the process, which is in a good agreement with calculation of kinetic parameters of electrooxidation. On the basis of electrochemical measurements and identification of reaction products it proposed that electro oxidation of alanine in alkaline solution may proceed in results of decarboxylation of amino acid anion.

Key words: voltammetry, alanine, oxidation potential, kinetic parameters

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛАНИНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Е. Лут¹, А. Шевченко¹, Е. Аксментьева²

¹*Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого,
бульвар Шевченко, 81, 18031, Черкассы, Украина*

²*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005, Львов, Украина*

С использованием линейной и циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение аланина (α -аминопропановой кислоты) на платиновом электроде в щелочной среде на фоне литий перхлората. Установлено, что аланин имеет более высокие потенциалы разряда по сравнению с глицином при общем необратимом характере процесса, что хорошо согласуется с расчетом кинетических параметров электроокисления. На основании электрохимических измерений и идентификации продуктов реакции установлено, что процесс электроокисления аланина в щелочной среде осуществляется за счет декарбоксилирования аниона аминокислоты.

Ключевые слова: вольтамперометрия, аланин, потенциал окисления, кинетические параметры.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011