

АЛАНИН

Мамасолиева Мадинабону Улугбек кизи

*Андижон давлат университети табиий фанлар факультети, кимё
таълим йуналиши 3-курс*

Аннотация: *Изучена адсорбция анионов глицина и α -аланина на платиновом электроде в водной щелочной среде. Установлено, что кинетика исследуемых процессов подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича, а стационарное заполнение - изотерме Темкина. На основании полученных данных, а также результатов по влиянию температуры на степень заполнения поверхности рассчитаны величины констант равновесия, изменения стандартной энергии Гиббса и стандартного теплового эффекта процесса обменной (с молекулами воды) адсорбции исследуемых аминокислот. Полученные данные свидетельствуют о доминирующей химической природе сил взаимодействия между платиной и анионами аминокислот.*

Ключевые слова: *энтальпия сгорания, энтальпия образования, ρ -аланин.*

ВВЕДЕНИЕ

Алани́н (2-аминопропановая кислота) — алифатическая аминокислота. α -Аланин входит в состав многих белков, β -аланин — в состав ряда биологически активных соединений.

Аланин легко превращается в печени в глюкозу. Этот процесс носит название глюкозо-аланинового цикла и является одним из основных путей глюконеогенеза в печени.

Электрохимическое поведение аминокислот на металлических электродах, в частности на P^{\wedge} неоднократно изучалось [1-6]. В рамках таких исследований основное внимание уделяется определению закономерностей адсорбции, установлению схемы взаимодействия аминокислот с поверхностью электрода, а также их электрохимической устойчивости и возможным механизмам электропревращения. Имеющиеся данные указывают на важную роль структуры молекулы аминокислоты, природы металла, поверхности электрода, его потенциала и кислотности среды в этих процессах.

Несмотря на значительное число работ, результаты исследований для одних и тех же аминокислот зачастую противоречивы. Так, в работах [1, 2] глицин, аланин и ряд других аминокислот в средах с различным значением рН признаны электрохимически устойчивыми в области анодных потенциалов и практически не адсорбирующимися на поверхности P^{\wedge} и Ai -электродов. Напротив, данные [3-6] свидетельствуют о заметной поверхностной и электрохимической активности этих же веществ в аналогичных условиях.

Задача данной работы - установление закономерностей адсорбции простейших и близких по структуре аминокислот - глицина и а-аланина на платиновом электроде в 0,1 М растворе NaOH. Согласно [7], доминирующими формами существования исследуемых аминокислот в данных условиях являются анионы $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ и $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводили методами циклической вольтамперометрии и сложных катодно-анодных потенциостатических импульсов в стеклянной ячейке с неразделенными электродными пространствами при комнатной температуре в атмосфере х.ч. аргона. В качестве рабочих использовали Pt(Pt) - и гладкий Pt - электроды. Электрод сравнения - насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод - платиновая проволока. Поляризацию электродов вели при помощи компьютеризированного комплекса IPC-Compac. Перед опытом рабочий электрод в течение 3 минут обрабатывали концентрированной азотной кислотой, тщательно промывали бидистиллятом и фоновым раствором, затем в фоновом растворе (0,1 М NaOH) подвергали анодно-катодной активации при $E = 0,8$ и $-1,0$ В соответственно для получения чистой воспроизводимой поверхности. Все потенциалы в работе приведены относительно потенциала хлоридсеребряного электрода, равного 0,200 В. Плотности тока рассчитаны с учетом поправок на истинную площадь поверхности рабочего электрода, измеренную по заряду десорбции атомарного водорода [8].

Растворы глицина и а-аланина ($2 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) готовили растворением навески препарата фирмы «Merck» в фоновом растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования. Для определения области потенциалов электрохимической активности аминокислот на Pt-электроде получены циклические вольтамперограммы в фоновом растворе и в растворе с добавками глицина и а-аланина. В отсутствие аминокислоты на них можно выделить три характерные области потенциалов. В области I ($E = -0,96$ до $-0,53$ В) идут процессы образования и ионизации адсорбированного атомарного водорода. В области (II) процессы переноса заряда не протекают, и в системе электрод/раствор регистрируется лишь ток заряжения двойного слоя, величина которого определяется скоростью изменения потенциала. В области (III) на поверхности электрода образуется адсорбированный кислород [8], а начиная с $E = 0,54$ В, выделяется молекулярный кислород, что проявляется в резком увеличении тока.

Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt (Pt)-электроде в растворах: 0,1М NaOH (1); 0,1М NaOH + 0,03М Ala (2) и 0,1М NaOH + 0,03М Gly (3). Скорость развертки потенциала 0,2 мВ/с. Fig. 1. Cyclic volt-amps diagram

obtained on Pt (Pt) - electrode in the following solutions: 0.1M NaOH (1); 0.1M NaOH + 0.03M Ala (2) and 0.1M NaOH + 0.03M Gly (3). The speed of potential scanning is 0.2 mV/s.

Введение добавки глицина приводит к существенному росту тока на анодной ветви циклограммы и появлению максимума при $E = 0,35$ В. Судя по данным потенциостатической кулонометрии, сопряженной с фотоколориметрическим определением глицина, это связано с протеканием процесса анодного окисления аниона аминокислоты. Анодное поведение а-аланина несколько отличается от поведения своего гомолога (рис. 1). Появляются уже два максимума тока при потенциалах -0,11 и 0,24 В соответственно, что, возможно, обусловлено особенностями строения аниона а-аланина. Наблюдаемое на кривых обратного хода уменьшение высоты пика десорбции кислорода по сравнению с фоновым раствором связано с адсорбцией анионов аминокислот и (или) продуктов их окисления на электроде. Четко просматривается и эффект адсорбционного вытеснения адсорбированного водорода анионами аминокислот в области (I).

Замена P1;(P1;) на гладкий P1;-электрод в опытах с а-аланином приводит к исчезновению первого максимума электроокисления. Остальные характерные области вольтамперограмм, а также положение второго максимума электроокисления для глицина и а-аланина сохраняются неизменными.

Адсорбция анионов глицина и а-аланина на гладком P1-электроде. Процессы адсорбции изучали методом сложных катодно-анодных потенциостатических импульсов [9] согласно схеме, представленной на рис. 2, и составленной с учетом полученных ранее ВАГ. Перед началом опыта электрод в фоновом растворе подвергали анодно-катодной активации, изменяя потенциал между $E_{ант}$ и $E_{кат}$ с выдержкой при каждом потенциале $t_{ан} = 15$ с и $t_{кат} = 1,5$ с соответственно. Длительность катодного импульса подбиралась из условия, чтобы за этот период не происходил процесс наводороживания рабочего электрода. Затем на P1 подавали потенциал адсорбции $E_{адс}$, выбирая его из области (II), и выдерживали при нем некоторое время t' , достаточное для ионизации атомарного водорода, накопленного на поверхности за $t_{кат}$. Не прекращая поляризации, вводили в фоновый раствор органическое вещество и выдерживали электрод определенное время t .

Влияние температуры на процесс адсорбции анионов глицина и а-аланина. Кинетические изотермы адсорбции, полученные при постоянной концентрации глицина и а-аланина (0,02 моль/дм³) в интервале температур 298–333 К, в котором анионные формы глицина и а-аланина химически устойчивы, схожи с зависимостями, представленными. Рост температуры приводит к уменьшению степени заполнения поверхности адсорбатом,

снижению скорости адсорбции и более позднему достижению квазистационарного состояния. Характерно, что изменение температуры практически не сказывается на величине наклона линейных участков адсорбционных кривых, т.е. на параметре Γ энергетической неоднородности поверхности.

Формальное соответствие опытных данных, представленных на рис. 3 и 4, уравнениям (3) и (4) позволяет считать, что общие закономерности адсорбции анионов аминокислот на Рэлектроде удовлетворяют модели Темкина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лукьянова В.А., Папина Т.С., Гимадеев А.А., Сагадеев Е.В., Барабанов В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2011. 52. С. 108.
2. Skoulika S., Sabbah R. // C.R. Acad. Sci. 1982. 295. P. 657.
3. Contineanu I., Marchidan D.I. // Rev. Roum. Chim. 1984. 29. P. 43.
4. Герасимов П.А., Гейдарова Е.Л., Губарева А.И., Береговых В.В., Данилов И.С. // Хим-фарм. журн. 1988. 22. С. 1149.
5. Ribeiro da Silva M.A.V., Ribeiro da Silva M.D.M.C., Santos A.F.L.O.M. // J. Phys. Chem. B. 2010. 114. P. 16471.
6. Wieser M.E., Berglund M. // Pure Appl. Chem. 2009. 81. P. 2131.
7. Mosselman C., Churney K.L. / Combustion Calorimetry / Eds. S. Sunner, M. Mansson. Oxford, 1979. Ch. 3. P. 3.
8. Rossini F. D. // Experimental Thermochemistry / Ed. F. Rossini. N.Y., 1956. Ch. 4, 5.
9. Папина Т. С., Пименова С. М., Лукьянова В. А., Колесов В. П. // ЖФХ. 1995. 69. С. 2148.
10. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics / Ed. J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.; L., Hemisphere, 1989.