

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Wydział Chemii UMCS

Jadwiga SABA, Grażyna DALMATA, Kasimierz SYKUT

Wpływ wybranych aminokwasów na polarograficzną redukcję jonów Zn^{2+} w aspekcie efektu cap-pair

The Influence of Chosen Amino Acids on the Polarographic Reduction of Ions Zn^{2+} in Respect to the Cap-pair Effect

Aminokwasy posiadające w cząsteczce atomy azotu z wolnymi parami elektronowymi, a niekiedy wolne pary elektronowe przy atomach siarki tworzą labilne kompleksy z jonami Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} [1]; Co^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} [2]; Hg^{2+} [3]; U^{4+} , Th^{4+} [4]. Tym samym spełniają jeden z warunków zachodzenia efektu cap-pair [5,6,7].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu różnych aminokwasów na proces elektroredukcji jonów Zn^{2+} w roztworze nadchloranu sodu. Wyniki wstępnych badań pozwoliły na dokonanie podziału wybranych 16 aminokwasów na 3 grupy:

- przyspieszające proces elektroredukcji jonów cynku w roztworze nadchloranu sodu: α , β -alanina, glutamina, histydyna, kwas aminooctowy, kwas glutaminowy, leucyna, metionina, prolina, tryptofan, walina;
- nie wpływające na proces elektroredukcji jonów cynku w roztworze nadchloranu sodu: cystyna, lizyna, tyrozyna;
- inhibujące proces elektroredukcji jonów cynku w roztworze nadchloranu sodu: arginina, cysteina.

Ze względu na brak przyspieszającego działania aminokwasów 2 i 3 grupy na elektroredukcję jonów Zn^{2+} , wykluczono je z dalszych badań.

Do dalszych badań wybrano α i β -alaninę, które posiadają w cząsteczce wolne pary elektronowe przy atomie azotu grupy aminowej i przyspieszają w różnym stopniu elektroredukcję jonów Zn^{2+} w $NaClO_4$, histydynę posiadającą dodatkowe wolne pary elektronowe przy atomach azotu pierścienia heterocyklicznego oraz

metioninę z wolnymi parami elektronowymi przy atomie siarki. Pozostałe aminokwasy z tej grupy wykazywały niewielkie działania przyspieszające.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i odczynniki

Pomiary prowadzono w układzie zawierającym kąpiącą elektrodę rtęciową o wydajności $0,6 \text{ mg s}^{-1}$ i czasie życia kropli 7 s przy wysokości zbiornika z rtęcią 50 cm, nasyconą elektrodę kalomelową wypełnioną roztworem NaCl, dno rtęciowe lub spiralę platynową jako elektrodę pomocniczą.

Do wykonywania pomiarów stosowano następujące polarografy: fali prostokątnej OH-104 firmy Radelkis; stało-zmiennoprądowy PA-4 firmy Laboratorni Pristroje Praha, pehametr N-512-2; miernik impedancji EIM-2 produkcji Uniwersytetu Łódzkiego współpracujący z komputerem ZX Spektrum. Pojemność różniczkową warstwy podwójnej obliczano ze składowych impedancji mierzonych przy częstotliwości 800Hz.

Roztwory sporządzano z odczynników c.s.d.a. firmy POCh lub Merck i wody redestylowanej. Wartość $\text{pH}=5$ ustalano za pomocą dodatku kwasu nadchlorowego lub zasady sodowej. Stosowano rtęć dwukrotnie destylowaną. Do odtleniania roztworów używano azotu przepuszczonego uprzednio przez płuczki zawierające kwaśny roztwór siarczanu wanadylu. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze $298 \pm 0,1 \text{ K}$.

Wyniki i dyskusja

Wybrane do badań aminokwasy nie są aktywne polarograficznie w zakresie potencjałów od $-0,2$ do $-1,5 \text{ V}$. Ze względu na fakt, że istnieje ścisły związek pomiędzy pH roztworu, a formą aminokwasu z jednej strony oraz tworzeniem hydroksy-kompleksu cynku z drugiej strony należało ustalić optymalną wartość pH roztworu do dalszych badań.

Jak wykazały wcześniejsze badania [8] w roztworach o $\text{pH}<3$ aminokwasy występując w formach sprotonowanych inhibują elektroredukcję jonów Zn^{2+} . Największe działanie przyspieszające aminokwasów stwierdzono w roztworach o $\text{pH}=4$. Rycina 1 przedstawia zależność prądu pikowego $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ od stężenia badanych aminokwasów. Ze wzrostem stężenia w roztworze wszystkich badanych aminokwasów wzrastają prądy pików elektroredukcji jonów Zn^{2+} i przy dostatecznie dużych stężeniach wykształca się plateau.

Największe działanie przyspieszające wykazuje metionina. Dla stężeń metioniny mniejszych od $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ występuje szybki wzrost prądu pikowego cynku

ze wzrostem stężenia. Dla wyższych stężeń na krzywej wykształca się plateau.

Przyspieszające działanie histydyny o stężeniu mniejszym od $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1}$ jest identyczne jak metioniny. Natomiast dla wyższych stężeń obserwuje się znacznie mniejsze działanie przyspieszające. Powyżej stężenia $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1}$ na krzywej pojawia się plateau. Izomery alaniny wykazują słabsze działanie przyspieszające, szczególnie przy niższych stężeniach w roztworze. Plateau na krzywych wykształca się dopiero powyżej stężenia alaniny $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Należy zaznaczyć, że α -alanina wykazuje znacznie słabsze działanie przyspieszające od β -alaniny.

Dodanie badanych aminokwasów do roztworu nie powoduje wzrostu wysokości fali dc, zmienia się jedynie kształt fali. Rycina 2 przedstawia analizę logarytmiczną fali dc $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ oraz w obecności badanych aminokwasów. Dodanie do roztworu każdego z badanych aminokwasów powoduje wzrost odwracalności elektroredukcji jonów cynku. Największy wzrost prądu pikowego cynku w obecności metioniny znajduje swoje odzwierciedlenie w największym wzroście odwracalności fali polarograficznej (ryc. 2). Wykres analizy logarytmicznej tej fali jest linią prostą o nachyleniu odpowiadającym procesowi w pełni odwracalnemu. Dla pozostałych aminokwasów nie otrzymuje się linii prostej. Najmniejszy wzrost odwracalności redukcji cynku uzyskuje się w obecności α -alaniny, która również powoduje najmniejszy wzrost prądu pikowego cynku (ryc. 1).

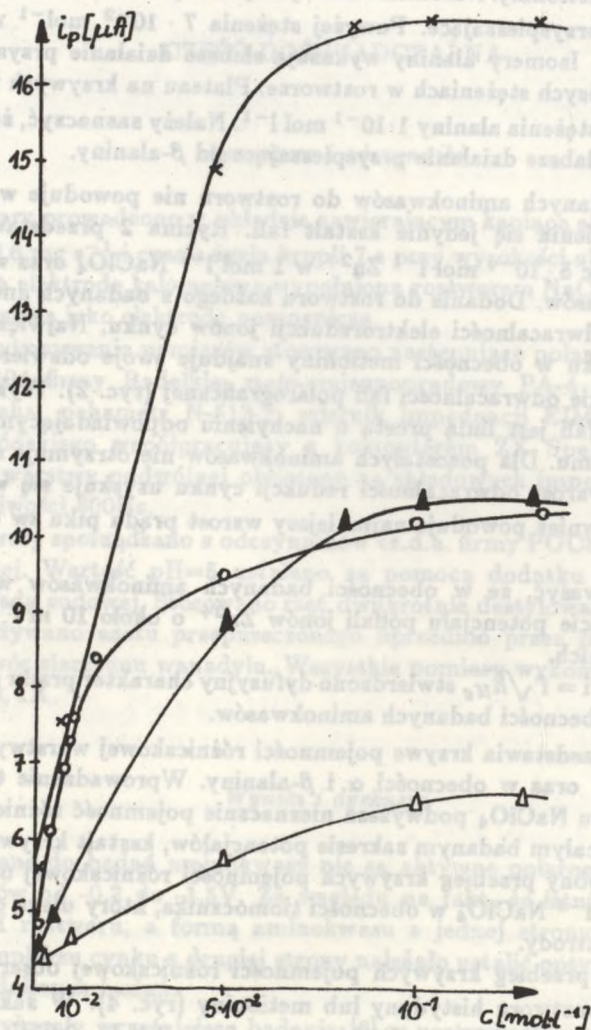
Należy zauważyć, że w obecności badanych aminokwasów w roztworze następuje przesunięcie potencjału półfali jonów Zn^{2+} o około 10 mV w kierunku potencjałów dodatnich.

Z zależności $i = f \sqrt{hHg}$ stwierdzono dyfuzyjny charakter prądu granicznego redukcji cynku w obecności badanych aminokwasów.

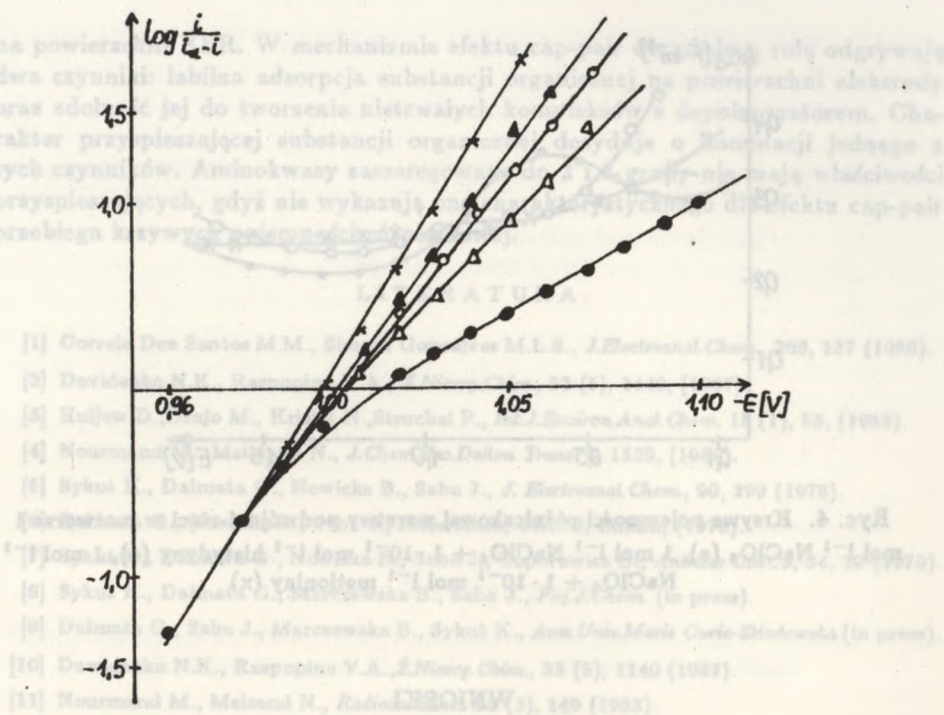
Rycina 3 przedstawia krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ oraz w obecności α i β -alaniny. Wprowadzenie tych aminokwasów do roztworu NaClO_4 podwyższa niesznacznie pojemność różniczkową warstwy podwójnej w całym badanym zakresie potencjałów, kształt krzywej pozostaje niesmieniony. Podobny przebieg krzywych pojemności różniczkowej obserwowano w roztworze $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ w obecności tiomocznika, który ulega chemisorpcji na powierzchni elektrody.

Nieco inny przebieg krzywych pojemności różniczkowej obserwuje się po wprowadzeniu do roztworu histydyny lub metioniny (ryc. 4). W zakresie potencjałów od -0,45 do -0,9V w obecności histydyny i od -0,3 do -0,95V w obecności metioniny występuje obszar obniżonej pojemności różniczkowej. Przy potencjale redukcji cynku występuje zatem podwyższenie pojemności różniczkowej. Należy zaznaczyć, że na krzywych nie występują wyraźnie wykształcone piki adsorpcji i desorpcji.

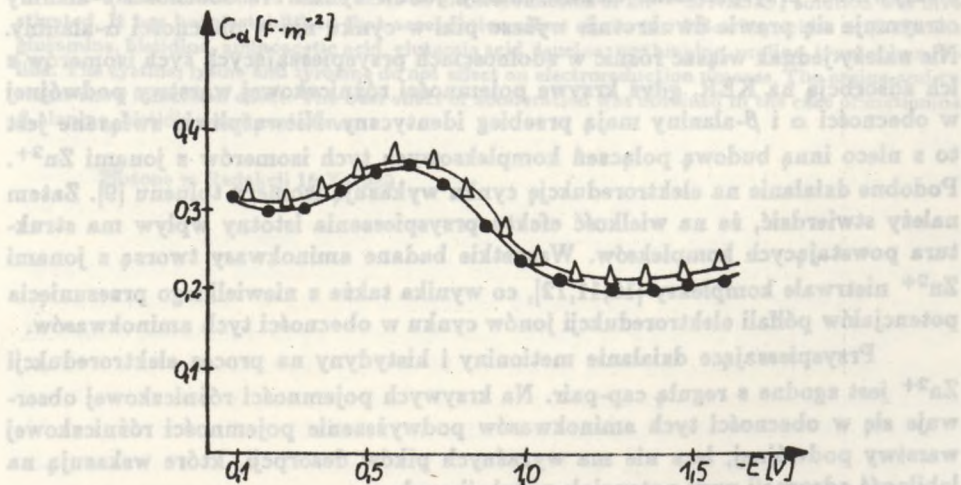
Ryc. 3. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej stałej w roztworze 1 mol/l NaClO_4 (+), $1 \text{ mol/l NaClO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ (o) i $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ (Δ) α -alaniny.



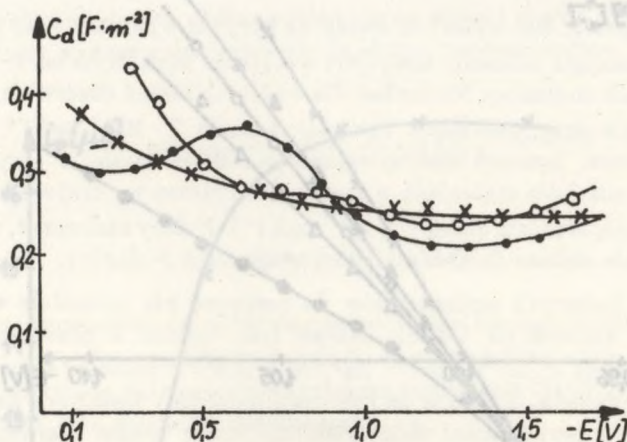
Ryc. 1. Zależność prądu pikowego redukcji jonów Zn^{2+} w $1 \text{ mol } l^{-1} \text{ NaClO}_4$ od stężenia α -alaniny (Δ), β -alaniny (\blacktriangle), histydyny (o), metioniny (x)



Ryc. 2. Analiza logarytmiczna fali polarograficznej $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ (●) i z dodatkiem $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ α -alaniny (Δ), β -alaniny (\blacktriangle), histydyny (\circ), metioniny (\times)



Ryc. 3. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej rtęci w roztworze $1 \text{ mol/l} \text{ NaClO}_4$ (●), $1 \text{ mol/l} \text{ NaClO}_4 + 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ α lub β -alaniny (Δ)



Ryc. 4. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej rtęci w roztworze 1 mol l⁻¹ NaClO₄ (●), 1 mol l⁻¹ NaClO₄ + 1 · 10⁻¹ mol l⁻¹ histydyny (○), 1 mol l⁻¹ NaClO₄ + 1 · 10⁻¹ mol l⁻¹ metioniny (x)

WNIOSKI

α i β -alanina oraz histydyna i metionina przyspieszają proces elektroredukcji jonów Zn²⁺ w 1 mol l⁻¹ NaClO₄. Izomery alaniny wykazują znaczne różnice w efektywności przyspieszania elektroredukcji jonów cynku. W obecności β -alaniny otrzymuje się prawie dwukrotnie wyższe piki w cynku niż w obecności α -alaniny. Nie należy jednak wiązać różnic w zdolnościach przyspieszających tych izomerów z ich adsorbpcją na KER, gdyż krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej w obecności α i β -alaniny mają przebieg identyczny. Niewątpliwie związane jest to z nieco inną budową połączeń kompleksowych tych izomerów z jonami Zn²⁺. Podobne działanie na elektroredukcję cynku wykazują izomery toluenu [9]. Zatem należy stwierdzić, że na wielkość efektu przyspieszenia istotny wpływ ma struktura powstających kompleksów. Wszystkie badane aminokwasy tworzą z jonami Zn²⁺ nietrwale kompleksy [10,11,12], co wynika także z niewielkiego przesunięcia potencjałów półfali elektroredukcji jonów cynku w obecności tych aminokwasów.

Przyspieszające działanie metioniny i histydyny na proces elektroredukcji Zn²⁺ jest zgodne z regułą cap-pair. Na krzywych pojemności różniczkowej obserwuje się w obecności tych aminokwasów podwyższenie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, lecz nie ma wyraźnych pików desorpcji, które wskazują na labilność adsorbpcji przy potencjale redukcji cynku.

Największe właściwości przyspieszające spośród badanych aminokwasów wykazuje metionina. Przyczyną tego jest niewątpliwie obecność w cząsteczce metioniny siarki, która ze względu na duże powinowactwo do rtęci ulega chemisorpcji

na powierzchni KER. W mechanizmie efektu cap-pair decydującą rolę odgrywają dwa czynniki: labilna adsorpcja substancji organicznej na powierzchni elektrody oraz zdolność jej do tworzenia nietrwałych kompleksów z depolarizatorem. Charakter przyspieszającej substancji organicznej decyduje o dominacji jednego z tych czynników. Aminokwasy zaszeregowane do 2 i 3 grupy nie mają właściwości przyspieszających, gdyż nie wykazują one charakterystycznego dla efektu cap-pair przebiegu krzywych pojemności różniczkowej.

L I T E R A T U R A

- [1] Correia Dos Santos M.M., Simoes Goncalves M.L.S., *J. Electroanal. Chem.*, 208, 137 (1986).
- [2] Davidenko N.K., Raspopina V.A., *Ż. Nieorg. Chim.*, 32 (5), 1140, (1987).
- [3] Huljew D., Dsajo M., Kristic N., Strochal P., *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 15 (1), 53, (1983).
- [4] Nourmand M., Meissami N., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 8, 1529, (1983).
- [5] Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J., *J. Electroanal. Chem.*, 90, 299 (1978).
- [6] Dalmata G., Nowicka B., Saba J., *Dissertation*, UMCS, Lublin, (1978).
- [7] Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J., Toporowicz B., *Annales UMCS*, 34, 25 (1979).
- [8] Sykut K., Dalmata G., Marczevska B., Saba J., *Poj. J. Chem.* (in press).
- [9] Dalmata G., Saba J., Marczevska B., Sykut K., *Ann. Univ. Marie Curie-Skłodowska* (in press).
- [10] Dawidenko N.K., Raspopina V.A., *Ż. Nieorg. Chim.*, 32 (5), 1140 (1987).
- [11] Nourmand M., Meisami N., *Radioanal. Lett.* 55 (3), 149 (1983).
- [12] Masłowska J., Gasińska E., *Pol. J. Chem.*, 61, 581 (1987).

S U M M A R Y

The influence of 16 amino acids on electroreduction of Zn^{2+} in $NaClO_4$ solution was investigated. It has been established that acceleration effect shows the following acids: α -, β -alanine, glutamine, histidine, aminoacetic acid, glutamic acid, leucine, methionine, proline, tryptophan, valine. The cystine, lysine and tyrosine do not affect on electroreduction process. The arginine and cysteine show inhibition effect. The best effect of acceleration was obtained in the case of: methionine, β -alanine, histidine and α -alanine.

Złożone w Redakcji 18 X 1989

