

17. Антропов Л.И., Горбачевская Л.А. Электрохимия марганца. -Тбилиси: Мецниереба, 1967. -Т. III.
18. Trasatti S. // J. Electroanal. Chem. -1971. -33, № 2. -P. 351—378.
19. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
20. Трасатти С. // Электрохимия. -2005. -41, № 12. -С. 1411—1424.
21. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. -Л.: Химия, 1979.
22. Гордыцкий А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 27.03.2007

УДК 541.138.3.539.193

**О.А. Лут, О.В. Білий**

## **ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ АМІНОКИСЛОТ НА ПЛАТИНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ В ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ**

Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено електроокиснення гліцину, метіоніну та аспарагінової амінокислот на платиновому електроді в лужних розчинах. Розраховано значення енергії активації, константи швидкості електродного процесу та коефіцієнти дифузії амінокислот. Показано, що процес електроокиснення необоротний і супроводжується декарбоксілюванням. Напівемпіричним методом РМЗ встановлено геометричні параметри досліджуваних амінокислот та потенціали йонізації. Кінетичні характеристики процесу електроокиснення добре узгоджуються з розрахованими квантово-хімічними параметрами електронної структури.

Метаболізм у клітинах живих організмів, як типовий редокс-процес, супроводжується перенесенням електронів. Контролювати електронне перенесення можна, оформлюючи процес електрохімічно в штучно створених умовах. Через це методи електрохімії не тільки корисні, але часто і єдино можливі для аналізу шляхів (маршрутів) і механізму перенесення заряджених частинок у системах за участю біологічно активних компонентів і, зокрема, амінокислот.

Перші дослідження електролізу водних розчинів амінокислот були проведені ще в 30-х роках минулого століття [1, 2]. Амінокислоти вивчали різними електрохімічними методами [3—5]. Наприклад, в роботі [5] за допомогою кондуктометричних та потенціометричних вимірювань визначені граничні рухливості аніонів аспарагінової кислоти та гліцину. На підставі отриманих даних зроблені висновки про різні механізми йонного транспорту в розчинах амінокислот. Біполярний характер йонів амінокислот у водних розчинах зумовлює можливість адсорбції їх як на позитивно, так і на негативно зарядженій поверхнях електрода. Схеми взаємодії амінокислот з поверхнею електрода наведені в роботі [6]. Дослідження адсорбції метіоніну на платині [7] показали, що ме-

ханізм адсорбції метіоніну суттєво залежить від рН середовища: у кислих розчинах взаємодія з поверхнею платинового електрода здійснюється по місцю атома сірки, а в лужних — через аміногрупу. Проведені поляризаційні вимірювання в розчинах метіоніну вказують на специфічне електроокиснення метіоніну, що має місце в кислому, нейтральному і лужному середовищах. Стійкий анодний струм окиснення вдалося зафіксувати лише при концентраціях амінокислоти вище  $5 \cdot 10^{-4}$  М, тоді як при більш низьких концентраціях поляризаційна крива практично не відрізняється від фону.

Електрохімічні процеси з участю амінокислот досліджували полярографічно, вольтамперометрично, спектрофотометрично та потенціометрично [3—4, 8—10].

Не заперечуючи доцільність використання різних методів, слід зазначити, що вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу є найбільш адекватним методом дослідження біоорганічних сполук. Вивчення основних кінетичних характеристик процесу, впливу адсорбції для з'ясування механізму електрохімічного окиснення амінокислот ще далеко не повне [11—14]. Нами вибрані різні за складом і структурою амінокислоти: найпростіша — аміноетанова, двохосновна — аспа-

© О.А. Лут, О.В. Білий, 2008

рагінова та метіонін, до складу молекул якого входить гетероатом сульфур. За результатами намагались знайти спільність та відмінність електрохімічної поведінки їх у лужному середовищі на платиновому електроді, розрахувати основні кінетичні характеристики таких процесів і запропонувати найбільш вірогідні механізми процесу електроокиснення. Цій меті були підпорядковані квантово-хімічні розрахунки електронної структури досліджуваних амінокислот.

Електроокиснення амінокислот вивчали методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу з використанням потенціостату ПИ-50-1. Потенціодинамічні криві записувались за допомогою спеціально розробленої комп'ютерної програми Science Plotter. Програма дає можливість реєстрації двоканального (X та Y) електричного сигналу з потенціостату та експорту отриманих даних у текстовий документ чи буфер обміну. Експортовані дані знаходяться у форматі: потенціал (В) та сила струму (мА). Розгортку потенціалу задавали в межах 0—2.4 В. Швидкість зміни потенціалу (V) становила 0.02—0.1 В/с. Вольт-амперометричні дослідження проводили в триелектродній чарунці. Робочим електродом слугувала платинова дротина площею  $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ , допоміжним — платинова платинована платівка з видимою поверхнею  $7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . В якості електрода порівняння використовували насичений аргент-хлоридний електрод. Розчинений кисень з розчину видаляли, пропускаючи високочистий аргон впродовж 15 хв.

На рис. 1 наведені найбільш характерні і добре відтворювані вольтамперограми електроокиснення амінокислот, які отримували в розчинах з рН 12. На кривих спостерігаються максимуми струму, які вказують на розряд амінокислоти. Попередні дослідження показали, що підвищення концентрації амінокислоти веде до зростання величин максимуму струму при сталих значеннях потенціалів [15, 16]. Отже, максимуми струму відповідають окисненню досліджуваних речовин.

Інтенсивність електродних процесів для амінокислот порівнювали за величинами енергій ак-

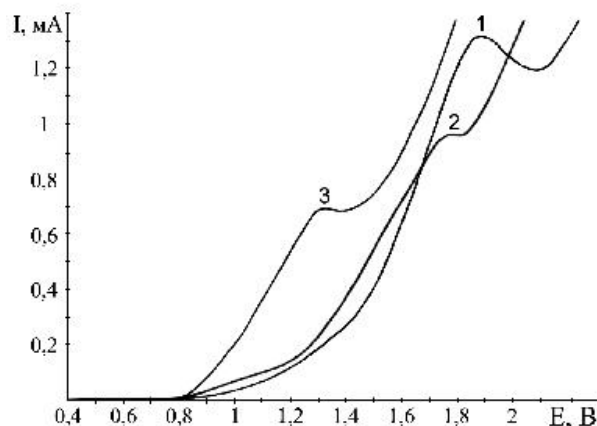


Рис. 1. Вольт-амперометричні криві електроокиснення амінокислот: 1 — 0.1 М розчин гліцину; 2 — 0.1 М розчин метіоніну; 3 — 0.02 М розчин аспарагінової кислоти. Тут і на рис. 2, 3 рН 12, V — 0.05 В/с, фон — 0.5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

тивності процесу та потенціалами їх розряду. Енергії активації ( $E_{\text{акт}}$ ) визначали за кутом нахилу прямих, отриманих в координатах  $\lg i - 1/T$  (рис. 2), їх значення наведені в таблиці.

Розраховані значення енергії активації добре корелюють з потенціалами електроокиснення амінокислот. Потенціал окиснення гліцину (рис. 1, крива 1), складає 1.89 В; для аспарагінової кислоти (рис. 1, крива 3) — 1.3 В, для метіоніну — 1.78 В (рис. 1, крива 2). Отже, процес електрохімічного окиснення для досліджуваного ряду амінокислот проходить найлегше для йона аспарагінової кислоти. Це узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків, зокрема, енергіями верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та зарядами на атомах (таблиця).

Згідно з [17] потенціали напівхвилі ( $E_{1/2}$ ) лінійно залежать від ВЗМО. За теоремою Купменса [18] йонізація молекули зводиться до видалення електрона з ВЗМО. Енергія ВЗМО, яка береться з протилежним знаком, відповідає значенню потенціалу йонізації молекули. Проведені нами квантово-хімічні розрахунки енергії йонізації відриву

#### Експериментально визначені кінетичні параметри електроокиснення амінокислот

Амінокислоти	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	$K$ , $\text{с}^{-1}$	$D \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$X_c$	$X_v$	Довжина зв'язку C-C, нм	ВЗМО, еВ	$E_{1/2}$ , В
Гліцин	29.85	$4.1 \cdot 10^{-7}$	4.7	0.20	0.30	0.15580	4.31	1.6
Метіонін	20.4	$7.6 \cdot 10^{-7}$	1.2	0.43	0.27	0.15719	2.55	1.46
Аспарагінова кислота	15.68	$3.6 \cdot 10^{-5}$	1.3	0.50	0.20	0.15691	1.04	1.1

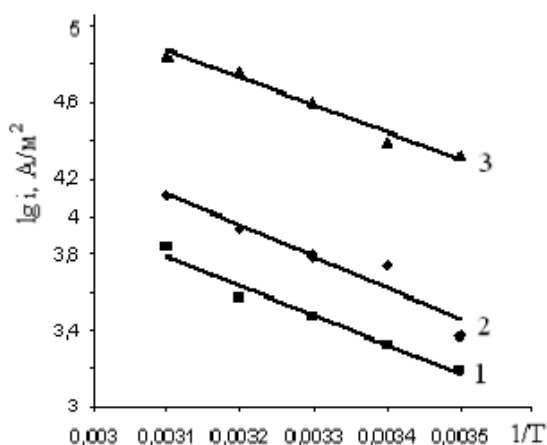


Рис. 2. Напівлогарифмічна залежність густини струму від оберненого значення температури для реакцій електроокиснення амінокислот: 1 — 0.02 М розчин аспарагінової кислоти; 2 — 0.1 М розчин гліцину; 3 — 0.1 М розчин метіоніну.

електрона від аніонів амінокислот показали, що найменшу енергію йонізації має аспарагінова кислота, а найбільшу — гліцин. Значення  $E_{1/2}$  взяті з вольт-амперометричних кривих, а ВЗМО, довжини зв'язків розраховані напівемпіричним методом РМЗ (таблиця).

Форма потенціодинамічних кривих вказує на те, що процеси електроокиснення досліджених амінокислот є необоротними. Про це свідчить відсутність максимумів струму при однакових значеннях потенціалу на катодних ділянках циклічних вольт-амперних кривих.

Згідно з теорією вольтамперометрії, необоротність процесів підтверджується також розрахованими кутковими коефіцієнтами в координатах

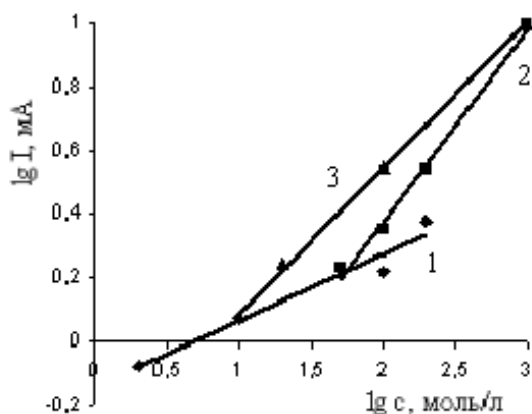


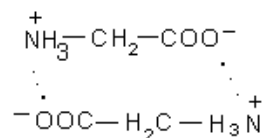
Рис. 3. Логарифмічна залежність максимуму сили струму електроокиснення амінокислот від концентрації: 1 — розчин гліцину; 2 — розчин аспарагінової кислоти; 3 — розчин метіоніну.

$\lg I_p/I_{gc} (X_c)$  [19], які виявились меншими за одиницю (рис. 3). Розрахована залежність  $\lg I_p/I_{gv} - X_v$  (критерій Семерано) також вказує на необоротність процесу. Різна концентрація досліджуваних амінокислот на розраховані кутові коефіцієнти не впливає.

Для встановлення кінетичних характеристик та механізму електрохімічного окиснення амінокислот, окрім енергії активації [20], нами були розраховані константи швидкості ( $K$ ), коефіцієнти дифузії амінокислот ( $D$ ) (таблиця). За тангенсом кута нахилу лінійної залежності  $\ln I/(I_{гр} - I)$  від  $E$  розраховували кількість електронів, які приймають участь в електродному процесі. Виявилось, що в електроокисненні приймають участь два електрона (для гліцину і метіоніну) та чотири електрона для аніона аспарагінової кислоти. Це узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків, згідно з якими електронна густина ВЗМО локалізується на атомі кисню карбоксильної групи. Частка електронної густини ВЗМО там складає 0.6, а на атомах N і C — 0.25 від заряду електрона. Отже, з більшою імовірністю має проходити реакція окиснення з наступним декарбоксилуванням через утворення проміжної сполуки карбокатиону, який є нестійким і відразу вступає у взаємодію з гідроксогрупами середовища з утворенням кінцевих продуктів реакції.

Для електрохімічних процесів у розчинах амінокислот, які відбуваються на платиновому електроді, лімітуючою стадією є або власне електрохімічна реакція, або доставка деполаризатора до поверхні електрода [21]. Розраховані нами константи швидкості мають досить малі значення, що вказує на низьку швидкість електрохімічного окиснення амінокислот. Лімітуватиме процес електроокиснення, швидше всього, відрив першого електрона, як і було відмічено в роботі [22].

Частинки амінокислот у нейтральних розчинах є цвітер-йонами, отже, можна було б припустити, що в таких розчинах відбувається асоціація молекул з утворенням димерів:



Наявність таких асоціатів у розчині мала б впливати як на швидкість дифузії деполаризатора до поверхні електрода, так і на сам електродний процес. Для того, щоб переконатись, чи має місце таке явище в розчині, ми визначили криоскопічним методом молекулярну масу амінокислот.

Отримані дані, наприклад, для гліцину ( $M_{\text{експ}} = 73.8$  г/моль,  $M_{\text{теор}} = 74.5$  г/моль), вказують на відсутність такої асоціації в розчинах. Про це свідчать також близькі значення коефіцієнтів дифузії, які розраховані за отриманими нами вольт-амперометричними кривими.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок про те, що різні за складом і за структурою амінокислоти в лужних розчинах на платиновому електроді електроокиснюються шляхом декарбоксілювання, і цей процес є необоротним. Отримані кінетичні характеристики процесу електроокиснення добре корелюють з даними квантово-хімічних розрахунків.

**РЕЗЮМЕ.** Методом вольтамперометрії с линейной разверткой потенциала исследовано електроокисление глицина, метионина и аспарагиновой кислот на платиновом электроде в щелочных растворах. Рассчитаны значения энергии активации электродного процесса, константы скорости и коэффициенты диффузии. Показано, что процесс электроокисления необратим и сопровождается декарбоксилированием. Полуэмпирическим методом РМЗ установлены геометрические параметры аминокислот и потенциалы ионизации. Кинетические характеристики процесса электроокисления хорошо согласуются с рассчитанными квантово-химическими параметрами электронной структуры.

**SUMMARY.** This article focuses on glicin, methionin and asparaginic acid electro oxidation in alkaline solutions received by voltamperometric method with linear development of potential. The article contains calculations of the activation energy, the electrode process speed constant, and the aminoacids diffusion coefficient. The authors claim that the electrooxidation process is irreversible and accompanied by decarboxylation. Geometrical parameters and ionization potentials of amino acids under study were calculated by means of PM3 half-empirical method. The article proves that kinetic characteristics of electro oxidation process agree well with calculated quant-chemical parameters of electronic structure.

1. Takayana Y., Harada N., Miduno Bull S. // Chem. Soc. Jpn. -1937. -12. -P. 342.
2. Weinberg N.L., Weinberg H.R. // Chem. Rev. -1968. -68. -P. 449.

3. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Румянцева И.А. и др. // Журн. физ. химии. -2006. -80, № 4. -С. 583—587.
4. Шапошник В.А., Елисеєва Т.В., Текучев А.Ю., Луцки І.Г. // Электрохимия. -2001. -37, № 2. -С. 195—201.
5. Стрельникова О.Ю., Аристов И.В., Бобрешиова О.В. и др. // Вестн. ВГУ. Сер. Химия, биология. -2001. -№ 1. -С. 182—186.
6. Богдановская В.А. // Электрохимия. -1993. -29, № 4. -С. 441.
7. Туманова Е.А., Сафронов А.Ю. // Там же. -1998. -34, № 2. -С. 170.
8. Карташова Т.В., Бобринская Е.В., Введенский А.В., Морозова Н.Б. // Тез. докл. Всерос. совещ. с межд. уч. "ЭХОС-2006", Новочеркасск, Россия, сент. 2006. -С. 23—26.
9. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия / Под ред. К.В. Топчиевой. -М.: Мир, 1978.
10. Vodraska J., Stibor J., Janda M. // Chemike lysty. -1984. -78. -P. 803.
11. Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е. // Тез. докл. Всерос. совещ. с межд. уч. "ЭХОС-2006", Новочеркасск, Россия, сент. 2006. -С. 146—148.
12. Годжаев Н., Алиев И. // Журн. ун-та Кавказ. Сер. Естествознания и техника. -2006. -№ 17. -С. 99—106.
13. Dogan Alev, Sakiyan Iffet, Kihc Esma. // J. Solut. Chem. -2004. -№ 12. -P. 1539—1547.
14. Аристов И.В., Бобрешиова О.В., Елисеєв С.Я., Кулинцов П.И. // Электрохимия. -2000. -36, № 3. -С. 365.
15. Білий О.В., Лут О.А. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2006. -Вип. 47. -С. 295—301.
16. Лут О.А., Білий О.В. // Наук. записки Тернопільського націон. ун-ту ім. В. Гнатюка. Сер. Хім. -2007. -№ 11. -С. 36—40.
17. Нойтінк Г.Г. // Rec. trav. Chim. -1958. -77. -P. 555—561.
18. Буриштейн К.Я., Шорьгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. -М.: Наука, 1989. -С. 75—104.
19. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по осциллографической полярографии. -М.: Высш. шк. -1973. -С. 35—37, 44, 45, 94—101.
20. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. -М.: Мир, 1967. -С. 278—285.
21. Электрохимия органических соединений: Пер. с англ. / Под ред. А.П. Томилова, Л.Г. Феоктистова. -М.: Мир, 1976. -С. 64, 84—107.
22. Органическая электрохимия: В 2-х кн. -Кн. 1 / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. -Пер. с англ. / Под ред. В.А. Петросяна, Л.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988.