

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

На правах рукопису

Лут Олена Артурівна

УДК 544.654.076.324.2

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ НА ПОВЕРХНІ ПЛАТИНИ
В РОЗЧИНАХ АМІНОКИСЛОТ**

02.00.04 – фізична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
кандидат хімічних наук,
професор Білий О.В.

Черкаси – 2008

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	5
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ	7

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Фізичні та хімічні властивості амінокислот	11
1.2. Механізм анодних реакцій карбонових кислот, амінокислот та сірковмісних органічних сполук	17
1.3. Електрохімічні дослідження амінокислот	21

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

2.1. Вольтамперометричні методи дослідження.	
Дифузійна кінетика електродних процесів	30
2.2. Вольтамперометрія при заданій напрузі	32
2.3. Вольтамперометрія при потенціалі, що безперервно змінюється	34
2.4. Вольтамперометрія при заданій силі струму	36
2.5. Застосування хронопотенціометрії із контрольованим змінним струмом для дослідження електрохімічних процесів	38
2.6. Характеристика методів проведення квантово-хімічних розрахунків	46
2.7. Природа електродів, які застосовуються у вольтамперометричних дослідженнях	49
2.8. Характеристика вихідних речовин	53
2.9. Методика експерименту	56
2.10. Методика одержання полярограм $dE/dt, E$ для розчинів гліцину та аспарагінової кислоти	62

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ГЛІЦИНУ

- | | |
|--|----|
| 3.1. Потенціодинамічні дослідження водних розчинів гліцину на фоні 0,5М Na ₂ SO ₄ | 65 |
| 3.2. Полярограми dE/dt, E гліцину на фоні 1М розчину натрій хлориду та 0,5М розчину натрій сульфату в лужному середовищі | 71 |
| 3.3. Вольтамперометричні дослідження водного розчину гліцину на фоні 0,4М розчину LiClO ₄ | 80 |
| 3.4. Квантово-хімічний підхід до електрохімічного моделювання процесу окиснення гліцину | 83 |

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АСПАРАГІНОВОЇ КИСЛОТИ

- | | |
|---|-----|
| 4.1. Потенціодинамічні дослідження розчинів аспарагінової кислоти на фоні 0,5М Na ₂ SO ₄ та на фоні 0,4М LiClO ₄ | 87 |
| 4.2. Хронопотенціометричні дослідження аспарагінової кислоти | 97 |
| 4.3. Квантово-хімічна трактовка вольтамперометричних досліджень аспарагінової кислоти | 101 |

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТІОНІНУ

- | | |
|---|-----|
| 5.1. Вольтамперометричні дослідження водного розчину метіоніну в лужному середовищі | 104 |
| 5.2. Квантово-хімічна трактовка електроокиснення метіоніну | 110 |
| 5.3. Порівняльний аналіз експериментальних досліджень амінокислот | 114 |

	4
ВИСНОВКИ	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	127
ДОДАТКИ	142

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

- $E_{\text{акт}}$ – енергія активації (кДж/моль);
 K – константа швидкості (см·с⁻¹);
 K_0 – передекспоненціальний множник;
 F – число Фарадея (А·с);
 D – коефіцієнт дифузії (м²/с);
 A – площа електроду (м²);
 c – концентрація досліджуваної речовини (моль/дм³);
 V – швидкість зміни потенціалу (В/с);
 X_c – кутовий коефіцієнт (діагностичний критерій необоротності процесу);
 X_v – кутовий коефіцієнт (діагностичний критерій необоротності процесу, критерій Семерано);
 I – сила струму (А);
 $I_{\text{гран}}$ – гранична сила струму (А);
 i – густина струму (А/м²);
 T – температура в Кельвінах;
 R – універсальна газова стала (Дж/моль·К);
ВЗМО – верхня зайнята молекулярна орбіталь (еВ);
НВМО – нижня вакантна молекулярна орбіталь (еВ);
 $E_{\text{пов}}$ – повна енергія (кДж/моль);
 E_i – потенціал початку зростання сили струму (В);
 $\Delta H_{\text{утв}}$ – ентальпія утворення (кДж/моль);
 E – потенціал розряду (електроокиснення) досліджуваної речовини (В);
 $E_{1/2}$ – потенціал напівхвилі розряду (електроокиснення) досліджуваної речовини (В);
 $I_{\text{я}}$ – струм, що протікає через комірку;
 $I_{\text{ф}}$ – фарадеевський струм;
 I_c – ємнісний струм;
 $I_{\text{max,a}}$ – довжина анодної частини полярограми;
 $I_{\text{max,k}}$ – довжина катодної частини полярограми;

$E_{\text{max,a}}$ – потенціал адсорбції досліджуваної речовини на анодній частині полярограми (В);

$E_{\text{max,k}}$ – потенціал адсорбції досліджуваної речовини на катодній частині полярограми (В);

ПЕШ – подвійний електричний шар.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним з найважливіших підходів до пізнання фізико-хімічних процесів, які відбуваються у живій природі, є вивчення механізмів функціонування білкових речовин, де важлива роль відводиться процесам перенесення електронів за участю амінокислот. На сьогодні, з достатньою повнотою досліджена природа багатьох окисно-відновних систем, що приймають участь у процесах біологічного окиснення, проте механізм їх протікання залишається ще недостатньо виясненим. Вивчати перенесення заряджених частинок у таких системах можна електрохімічно, шляхом відтворення окисно-відновних реакцій у штучно створених умовах. Електрохімічні методи часто є єдино можливими для аналізу шляхів і механізму перенесення заряду у системах з участю біологічно активних компонентів і, зокрема, амінокислот. На сьогодні залишається актуальним питання, яким чином різноманітність в структурі та зарядовому стані амінокислот впливає на кінетику процесу анодного електроокиснення, яка стадія електрохімічного процесу є лімітуючою, якими є склад і будова основних кінцевих продуктів. В літературі недостатньо даних про застосування методу лінійної вольтамперометрії та хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом для вивчення кінетики електродних процесів амінокислот, зокрема, таких як аспарагінова кислота та метіонін, а відомі дані не достатньо підтверджені теоретичними розрахунками.

Тому вивчення закономірностей електрохімічного окиснення амінокислот в різних умовах із застосуванням електрохімічних та квантово-хімічних методів є важливим і своєчасним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького згідно державних науково-технічних програм Міністерства освіти і науки України за держбюджетною темою “Використання вольтамперометричних методів для дослідження електродних процесів та квантово-хімічний підхід до

обґрунтування їх механізмів” № держреєстрації 0107U0010946. Автор дисертаційної роботи приймала участь у проведенні експериментальних досліджень за вказаною тематикою.

Мета і завдання дослідження. Основною метою роботи є вивчення електрохімічної поведінки амінокислот різної будови (гліцину, аспарагінової кислоти та метіоніну) на платиновому аноді у лужному середовищі на фоні водних розчинів Na_2SO_4 , LiClO_4 та NaCl , встановлення кінетичних характеристик таких процесів і прогнозування на цій основі найбільш вірогідного механізму електроокиснення амінокислот, проведення квантово-хімічних розрахунків електронної структури досліджуваних амінокислот та пошук кореляції теоретичних розрахунків з кінетичними параметрами електрохімічної поведінки амінокислот.

Для досягнення мети передбачали виконання таких завдань:

- вивчення впливу експериментальних чинників (концентрації, швидкості розгортки потенціалу, температури, фонового електроліту) на електрохімічну поведінку амінокислот та їх здатність до адсорбції;
- дослідження механізму електроокиснення амінокислот в залежності від їх будови та умов проведення експерименту;
- квантово - хімічний розрахунок можливих механізмів перебігу реакції електроокиснення на прикладі аніонів досліджуваних амінокислот, прогноз можливих кінцевих продуктів анодного окиснення;
- адаптація комп'ютерних програм для реєстрації вольтамперних та полярографічних характеристик та квантово - хімічних розрахунків, проведення статистичної обробки отриманих експериментальних результатів.

Об'єкт дослідження: водні розчини амінокислот: гліцин (амінооцтова кислота), аспарагінова кислота (аміноянтарна кислота), метіонін (α -аміно- γ -метилтіомасляна кислота),

Предмет дослідження: закономірності електроокиснення гліцину, аспарагінової кислоти, метіоніну на фоні водних розчинів натрій сульфату, літій перхлорату, натрій хлориду, натрій гідроксиду.

Методи дослідження: вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу, хронопотенціометрія з контрольованим синусоїдним струмом, зокрема, за варіантом “швидкість зміни потенціалу-потенціал $dE/dt-E$ ”, метод кріоскопії, квантово-хімічні розрахунки.

Наукова новизна одержаних результатів. Проведено систематичне дослідження впливу природи та складу середовища, потенціалу електрода і температури на процеси електроокиснення різних за своєю будовою амінокислот. Показано, що анодне окиснення амінокислот на платині відбувається з адсорбованого стану і лімітується одноелектронною стадією іонізації. На підставі квантово-хімічних розрахунків енергії ВЗМО, НВМО, ентальпії утворення, повної енергії процесу окиснення у різних середовищах показано, що електроокиснення досліджуваних амінокислот найлегше відбувається у лужному середовищі. Виходячи з хімічного складу та будови амінокислот запропоновано вірогідний механізм їх окиснення та встановлені кінцеві продукти реакції. Встановлено, що електроокиснення амінокислот (гліцину та метіоніну) супроводжується вивільненням двох електронів, аспарагінової кислоти – чотирьох електронів. Основними продуктами анодного окиснення є CO_2 , іміносполуки типу $NH = CHR_x$, іміноспирти типу $NH = CHR_x-OH$. На основі експериментально розрахованих кутових коефіцієнтів (в координатах $lgI/lgc-(X_c)$ та $lgI/lgv-X_v$) підтверджено необоротний характер електроокиснення. Розраховані константи швидкості електроокиснення та коефіцієнти дифузії амінокислот. На підставі температурної залежності константи швидкості електроокиснення розрахована енергія активації процесу, яка виявилась найменшою для електроокиснення аспарагінової кислоти. На основі вимірювання молярних мас доведено, що для аніонів досліджуваних амінокислот не характерний процес утворення димерів.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлений взаємозв'язок між електрохімічними властивостями амінокислот та їхньою будовою може бути застосований для моделювання окисно-відновних процесів, які відбуваються за їх участю.

Одержані результати можуть бути використані при розробці та удосконаленні ряду електрохімічних технологічних процесів, які відбуваються за участю водних розчинів амінокислот (електродіаліз, гальванічні покриття). Визначені кінетичні параметри процесів електроокиснення амінокислот можуть бути відповідною базою для проведення розрахункових експериментів методами квантової хімії.

Особистий внесок здобувача. Постановка задачі досліджень здійснювалась разом з науковим керівником проф. Білим О.В. при безпосередній участі дисертанта. Аналіз літературних джерел, основна частина експерименту, обробка отриманих результатів та квантово-хімічні розрахунки виконано автором особисто. Обговорення результатів та підготовка статей до друку проводились разом з науковим керівником. Дисертантом спільно з інженером комп'ютерного класу Хомічем О.П. розроблені та впроваджені комп'ютерні програми для реєстрації і обробки даних електрохімічних досліджень та особисто розроблена методика стандартизації платинового електрода для одержання достатньо відтворюваних полярограм.

Апробація результатів роботи. Результати досліджень доповідались на XVI Всероссийском совещании по электрохимии органических соединений “ЭХОС-2006”-Новочеркасск, 19-22 вересня 2006р; X та XI наукових конференціях ”Львівські читання, Львів, 25-27 травня 2005 та 30 травня - 1 червня 2007 рр; ”Сьомій Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів ”Сучасні проблеми хімії”, 18-19 травня 2006 р., м.Київ; Міжвузівській науковій конференції ”Черкаські хімічні читання – 2006”, м. Черкаси, 25-26 вересня.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 12 наукових праць, у тому числі 7 статей у фахових виданнях та 5 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, додатків та списку використаної літератури (127 найменувань). Дисертація викладена на 161 сторінці друкованого тексту, містить 36 таблиць та 60 рисунків.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Фізичні та хімічні властивості амінокислот

Для розуміння хімічної структури і властивостей білків важливе значення має вивчення хімічної природи і властивостей їх елементарних ланок – амінокислот. У природі виявлено багато різних амінокислот, проте до складу більшості білків входить лише 20 з них. Близько 10 амінокислот зустрічається у білках досить рідко. Всі амінокислоти, що входять до складу білків, часто називають протеїногенними. Решта амінокислот входить до складу фізіологічно активних речовин (гормонів, коферментів, антибіотиків) або знаходиться в організмах і тканинах тварин, і рослин у вільному стані [1].

Усі амінокислоти, які виявлено в складі білків, синтезуються в рослинних організмах. В організмі людини й тварин синтезується лише частина протеїногенних амінокислот, а деякі з них утворюються в недостатній кількості для нормального синтезу білка. У зв'язку з цим усі протеїногенні амінокислоти поділяють на три групи: незамінні, напівнезамінні і замінні [2,3].

Незамінні амінокислоти – це такі амінокислоти, які в організмі не синтезуються. Тому вони повинні обов'язково надходити в організм ззовні, в основному з їжею. Для організму людини повністю незамінними є вісім амінокислот: валін, лейцин, ізолейцин, треонін, лізин, метіонін, фенілаланін і триптофан.

До напівнезамінних належать амінокислоти, які синтезуються в організмі в недостатній кількості. Такі амінокислоти повинні частково поступати в організм з їжею. Для організму людини такими амінокислотами є аргінін, тирозин і гістидин.

Замінні амінокислоти синтезуються в організмі з цілого ряду органічних сполук, у тому числі з деяких амінокислот. Організм може певний час обходитися без таких амінокислот при умові, що з їжею надходитимуть речовини, з яких синтезуються замінні амінокислоти (гліцин).

Усі амінокислоти прийнято [3] згрупувати за ознаками, властивих їх R-групам, зокрема їх полярності (табл. 1.1), тобто здатності R-груп до взаємодії з водою при біологічних значеннях рН (близько рН 7,0).

Таблиця 1.1

Класифікація амінокислот відповідно до полярності їх
R-груп (при рН=7)

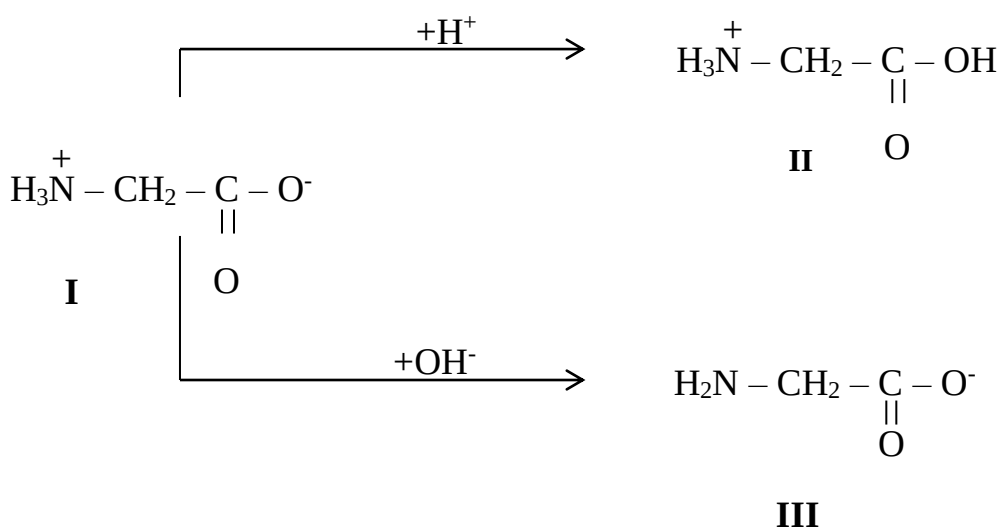
Неполярні R-групи	
Аланін	Метіонін
Валін	Пролін
Ізолейцин	Триптофан
Лейцин	Фенілаланін
Полярні, але незаряджені R-групи	
Аспарагін	Тирозин
Гліцин	Треонін
Глутамін	Цистеїн
Серин	
Негативно заряджені R-групи	
Аспарагінова кислота	
Глутамінова кислота	
Позитивно заряджені R-групи	
Аргінін	
Гістидин	
Лізін	

За ступенем полярності всі R-групи амінокислот можна розмістити у вигляді неперервного ряду, починаючи з повністю неполярних R-груп і завершуючи сильно полярними R-групами.

Амінокислоти з неполярними або гідрофобними R-групами мають малу розчинність у воді. Найменшою мірою гідрофобні властивості виражені в аланіну.

Гліцин важко зарахувати до якого-небудь певного класу амінокислот; однак його R-група, що є атомом Гідрогену, занадто мала для того, щоб якимось чином впливати на високу полярність α -аміногрупи і карбоксильної групи [3].

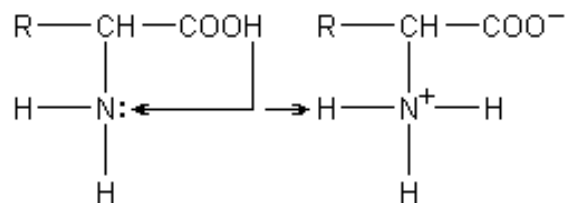
Біполярні йони амінокислот функціонують або як кислоти (донори протонів), або як основи (акцептори протонів):



У першому випадку утворюється катіон (II) солі амінокислоти, як основи, в другому – аніон (III) солі амінокислоти, як кислоти й, лише за строго визначеної для кожної амінокислоти концентрації гідроксоній-йонів середовища (ізоелектрична точка), існує тільки внутрішня сіль (I). При електролізі розчину внутрішньої солі I амінокислота не переміщується ні до катоду, ні до аноду. У більш кислих середовищах амінокислоти при електролізі рухаються у вигляді катіона II в сторону катода, в менш кислих – у вигляді аніона III в сторону анода [4].

Амінокислоти – це амфотерні сполуки, які містять дві протилежні за властивостями функціональні групи – карбоксильну і амінну. Тому за

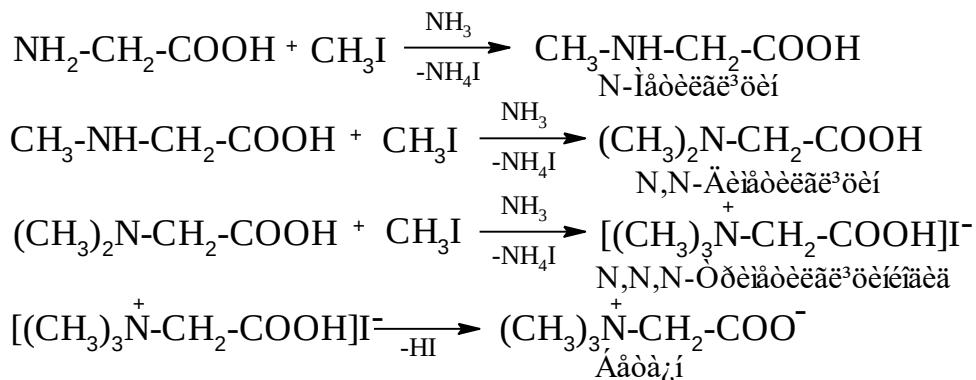
звичайних умов можлива взаємодія між аміно- і карбоксильною групами амінокислот (у водних розчинах або в кристалічному стані):



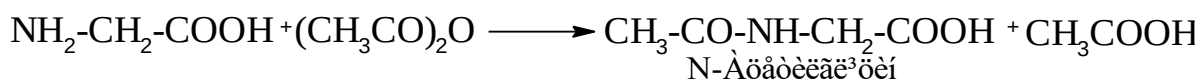
За цих умов молекула амінокислоти перетворюється в дипольний йон (цвіттер-йон), який має два протилежних заряди — негативний, утворений внаслідок відщеплення позитивно зарядженого протону від карбоксильної групи, і позитивний, утворений унаслідок приєднання протону до аміногрупи. У результаті внутрішньомолекулярної взаємодії утворюється нейтральна сполука — внутрішня сіль амінокислоти, тому розчини амінокислот у більшості випадків мають нейтральний характер і на індикатори не діють (за винятком амінокислот, які містять у складі молекул кілька аміно- чи карбоксильних груп).

У хімічному відношенні амінокислоти проявляють практично всі властивості амінів і карбонових кислот.

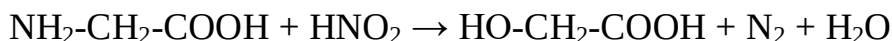
1. Реакції за участю аміногрупи. При алкілюванні амінокислот, наприклад, гліцину або глікоколю, галогеналкілами отримують вторинні, третинні алкілпохідні, а також четвертинні амонійні основи, внутрішні солі яких дістали назву бетаїни (цвітер-йони):



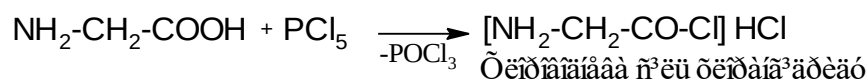
Для ацилювання амінокислот часто використовують оцтовий ангідрид або галогенангідриди:



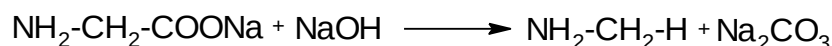
При дії нітратної (III) кислоти амінокислоти перетворюються у відповідні гідроксикислоти. За об'ємом азоту, що виділяється, визначають вміст амінокислоти (метод Д. Ван Слайка, 1910 р.) [2]:



2. Реакції за участю карбоксильної групи. Утворення галогенангідридів. При дії галогенуючих сполук на зразок PCl_5 одержують нестійкі хлорангідриди, здатні далі ацилювати NH_2 -групу. Тому для запобігання цьому доводиться попередньо захищати аміногрупу:

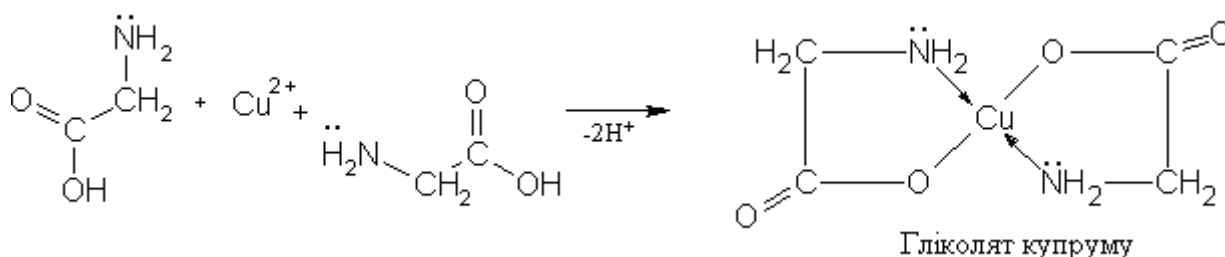


4. Декарбоксилювання. Амінокислоти термічно стійкіші, ніж їх аналоги – карбонові кислоти внаслідок утворення внутрішніх солей. Декарбоксилювання амінокислот може відбуватись при нагріванні відповідних солей з лугами (натронним вапном):



У живих організмах під дією певних ферментів реакція декарбоксилювання проходить при значно нижчих температурах, що має важливе значення для утворення необхідних організму амінів.

5. Утворення комплексних сполук з важкими металами. З йонами важких металів амінокислоти дають комплексні (хелатні) сполуки з донорно-акцепторним зв'язком між n -електронами нітрогену і вільної атомної орбіталі відповідного металу, наприклад, купруму:

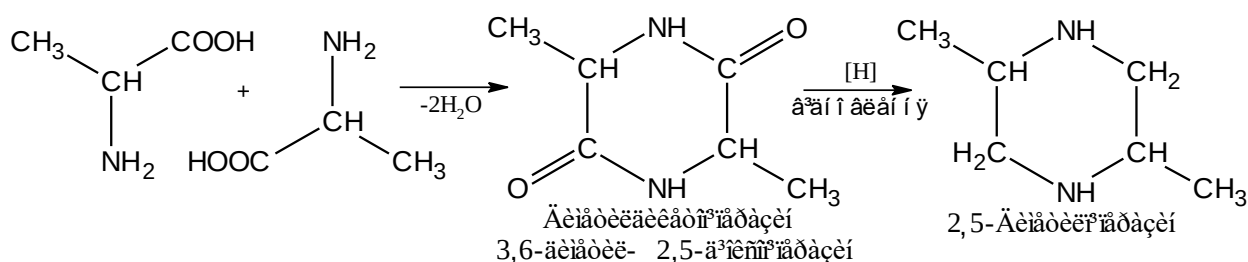


Комплекси з солями міді фіолетового кольору отримують для виділення амінокислот. Амінокислоти, здатні утворювати комплексні сполуки, називаються комплексонами [5]. Найбільш відомий комплексон етилендіамінтетрацтова кислота:

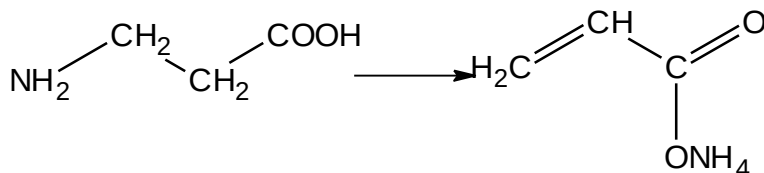


6. Реакції, за якими ідентифікують α -, β - і γ -амінокислоти. По відношенню амінокислот до нагрівання можливо зробити висновок про місце розташування NH_2 -групи щодо COOH -групи.

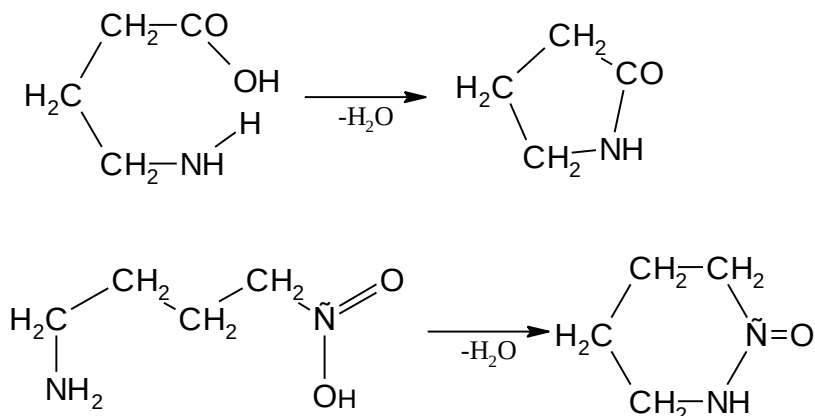
α – амінокислоти утворюють дикетопіперазини, або циклічні діаміди:



β – амінокислоти дають головним чином ненасичені кислоти:

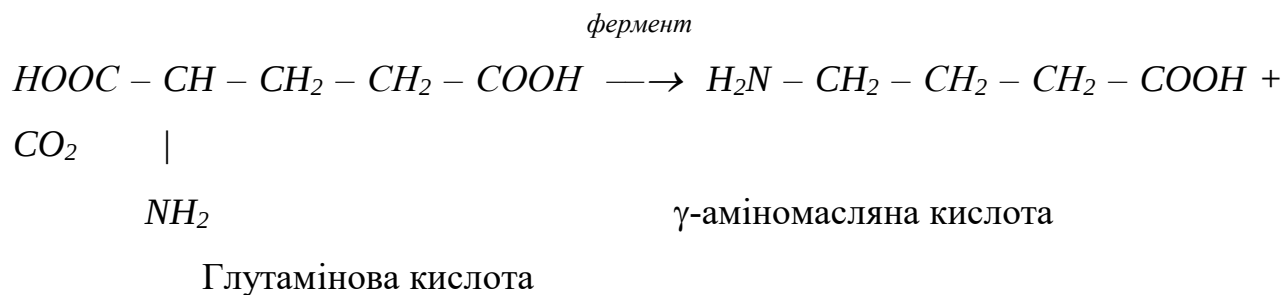


γ – і δ – амінокислоти перетворюються в лактами - внутрішні аміди:

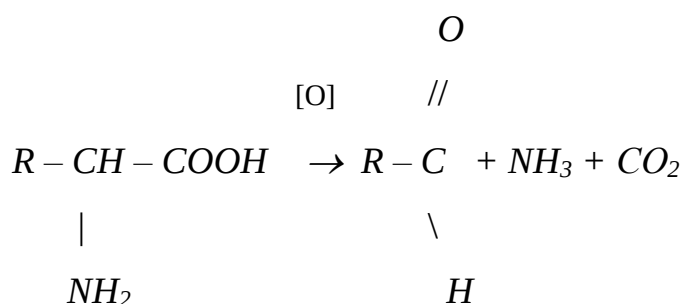


7. Декарбоксілювання амінокислот. У живих організмах α -амінокислоти піддаються різноманітним перетворенням, зокрема декарбоксілюванню. При цьому утворюються аміни, які виявляють високу

біологічну активність, тому їх називають *біогенними амінами* [1]. До них належить, наприклад, γ – аміномасляна кислота:

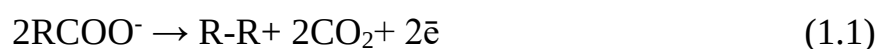


8. Дія окисників. α -Амінокислоти окиснюються сильними окисниками. При цьому виділяється NH_3 , CO_2 і утворюється альдегід, який потім окиснюється до карбонової кислоти [2]:



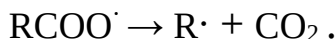
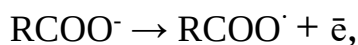
1.2. Механізм анодних реакцій карбонових кислот, амінокислот та сірковмісних органічних сполук

Анодне окиснення карбонових кислот шляхом електролізу розчинів солей лужних металів у даному розчиннику є одним із перших і, мабуть, найкорисніших електросинтезів в органічній хімії. Цей процес називається електросинтезом Кольбе. Він дозволяє отримувати продукт поєднання R-R з RCOO^- (рівняння 1.1), а з суміші двох кислот – продукт асиметричного поєднання разом з двома можливими симетричними продуктами.



До кінця 50-х років реакція Кольбе використовувалась переважно для одержання продуктів поєднання [6 – 7]. Вважається, що вони утворюються

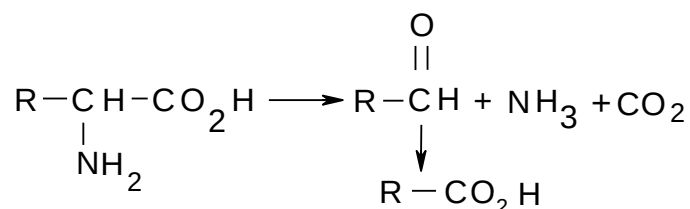
при з'єднанні радикалів, які виникають при анодному процесі. Механізм реакції можна представити як розряд йона карбоксилату з наступним декарбоксилюванням проміжного ацилокси-радикалу:



Радикали, які утворюються, можуть вступати в звичайні реакції: поєднання з утворенням R-R, диспропорціонування з утворенням RH та RH-H₂, взаємодія із зв'язками C-H вихідної речовини або розчинника з утворенням RH, видалення атома гідрогену з утворенням RH-H₂. У багатьох випадках RH та RH-H₂ дійсно були знайдені, як побічні продукти відповідно до запропонованих механізмів.

У 30-х роках Такаяма провів великий цикл досліджень з електролізу амінокислот у водних розчинах кислот. Повна таблиця, в яку входять вихідні речовини та продукти реакції, наведена в роботі [8].

У перших дослідженнях із електрохімічного окиснення амінокислот [7–9] відмічено утворення альдегідів, які містять продукти подальшого окиснення. Пізніше було встановлено, що якщо проводити реакцію при підвищеній температурі й пропускати повітря через електроліт, то альдегід відганяється по мірі його утворення. Наприклад, електролізом валіна отримані ізомасляний альдегід (32%) та ізомасляна кислота (27,5%), а електролізом лейцина – ізовалеріановий альдегід (53-56%) та ізовалеріанова кислота (20-22%). Для пояснення отриманих результатів запропонована наступна схема:

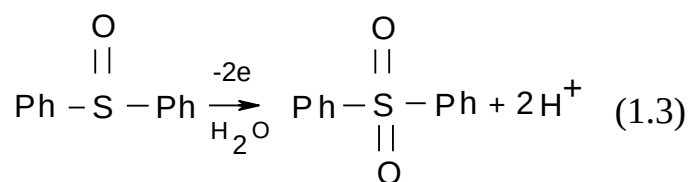
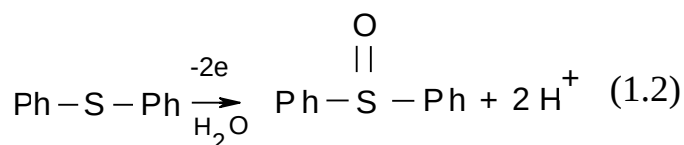


Анодні реакції сірковмісних сполук відрізняються від реакцій відповідних кисневмісних сполук насамперед: а) атом двовалентної сірки легко переходить у вищу ступінь окиснення; б) сірковмісні сполуки легко

димеризуються за атомом сірки. Наприклад, сульфіді можна перетворити з високим виходом в сульфоксиди або сульфони, а тіокислоти легко утворюють дисульфіді. Окиснення відповідних кисневмісних сполук приводить до розриву зв'язків вуглець-кисень, вуглець-гідроген або вуглець – вуглець.

На сьогодні ще недостатньо даних, які доводять запропонований механізм протікання більшості анодних реакцій.

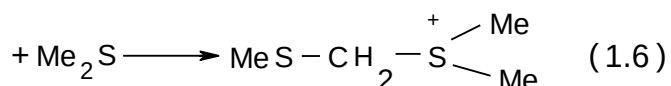
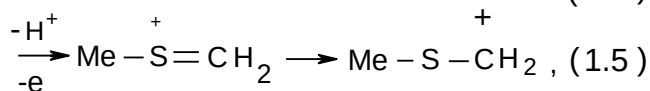
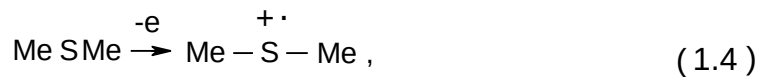
У водних розчинах спирту або оцтової кислоти сульфіді окиснюються спочатку до сульфоксидів, які можна або виділити з розчину, або доокиснити далі до сульфонів. Наприклад, анодне окиснення феніл сульфідів в розчині оцтова кислота – концентрована соляна кислота на платиновому аноді призводить до утворення дифенілсульфоксиду з виходом 82% (рівняння 1.2). У тих же умовах дифенілсульфоксид перетворюється в дифенілсульфон (рівняння 1.3) з виходом 97% [9].



Сульфон можна також одержати безпосередньо з сульфідів з виходом 94% [10]. Ця реакція, мабуть, є найбільш поширеним методом одержання деяких сульфоксидів і сульфонів [11–12]. При електроокисненні диметилсульфідів утворюється диметилсульфоксид, який широко застосовують у промисловості [13].

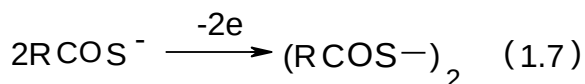
Дослідження анодного окиснення аліфатичних сульфідів дозволило пояснити механізм реакції у водних та неводних середовищах [4]. Схиляються до думки, що при одноелектронному окисненні диметилсульфідів утворюється катіон-радикал (рівняння 1.4), який швидко втрачає протон у неводному

розчині, утворюючи йон сульфонію (рівняння 1.5); йон сульфонія, який реагує з вихідною речовиною, утворюючи диметилметилтіометилсульфонія (рівняння 1.6) – головний проміжний продукт. Висловлені міркування, що



існує ряд повільних хімічних стадій, у результаті яких всі вихідні сполуки перетворюються в натрієву сіль метансульфокислоти й оксид вуглецю.

На відміну від кисневмісних аналогів тіокислоти не підкоряються реакції Кольбе. Тіокислоти не вступають у реакції, характерні для їх кисневмісних аналогів; окиснення тіокислот супроводжується утворенням дисульфідів [14] (рівняння 1.7). Так, окиснення тіостеорату калію у водному розчині метанолу дає дистеароїлдисульфід та метилстеорат із виходами 31% та 37% відповідно [14]. Допускають, що метилстеорат утворюється в результаті реакції дисульфіда з метанолом. На платиновому електроді в ацетонітрилі п-діетиламінодитиобензоат натрію окислюється до дисульфіду за реакцією, яка аналогічна реакції (рівняння 1.7) [14]. Цікаво, що цей дисульфід далі окиснюється, утворюючи, мабуть, дикатіон циклічного тетратіану в результаті утворення зв'язку S-S. Однак, в чистому вигляді відповідну сіль не вдалось виділити.



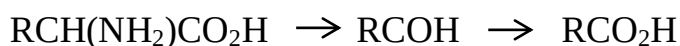
Не зважаючи на те, що сполуки, які містять тіокарбонільні групи, належать до різних класів, їх окиснення, як правило, призводить до утворення химерних продуктів за зв'язком S-S і в деяких випадках супроводжується елімінуванням атома сірки з утворенням сульфідів. Якщо дикатіон, який утворився на першій стадії, не стабілізується шляхом відщеплення протону, то він може реагувати з водою, отримуючи при цьому вихідну сполуку й

звичайну карбонільну сполуку; таким чином, формально реакція окиснення зводиться до видалення атома сірки.

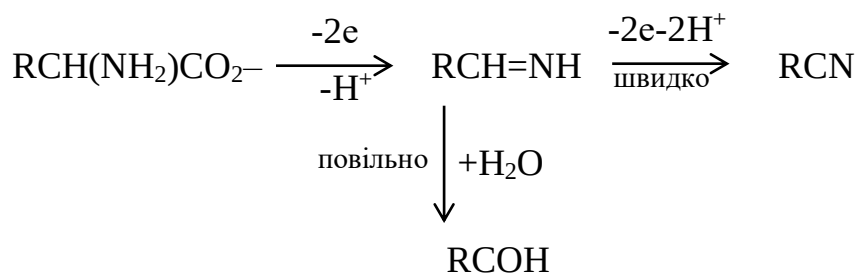
1.3. Електрохімічні дослідження амінокислот

Обмін речовин в організмі – це складна динамічна система спряжених між собою хімічних реакцій і, зокрема, реакцій, пов'язаних з перенесенням електронів і протонів) та перетворення різноманітних речовин в організмі. Варта особливої уваги, електрохімічна поведінка амінокислотних структурних елементів, з яких будуються білки. У 30-ті роки було проведено дослідження електролізу амінокислот у кислих водних розчинах [8].

Уже в перших роботах [6], присвячених електрохімічному окисненню амінокислот, відмічалось про утворення при цьому альдегіду поряд із продуктами його подальшого окиснення:



Пізніше було встановлено, що альдегід можна виділити, якщо вести електроліз за підвищеної температури і барботувати через електроліт повітря. У дослідженнях процесу окиснення α -амінокислот у лужному розчині особливу увагу було приділено впливу матеріалу електрода на напрям реакції. Зокрема, встановлено, що при використанні мідних електродів єдиним продуктом електролізу є нітрил із меншим числом атомів Карбону, тоді як на срібному електроді поряд з ним утворюється і відповідний альдегід



Дослідження електролізу амінокислот у водних кислих середовищах було проведено в роботах [7–8]. Дослідженню механізмів і кінетики електроокиснення амінокислот у лужних розчинах у літературі приділено ще недостатньо уваги [15–20].

Зацікавленість дослідників до використання амінокислот, зокрема, гліцину в різноманітних електрохімічних системах, обумовлений неповторністю його властивостей та поведінки у водних розчинах [21–22]. Залежно від кислотності розчину гліцин поєднує в собі різноманітні електродонорні, мостикові (медіаторні) та буферні властивості. Він є бідентатним лігандом, тому може утворювати в об'ємі електроліта і на поверхні електрода гетероядерні комплекси [22].

Біполярний характер йонів гліцину в водних розчинах обумовлює можливість адсорбції їх як на позитивно, так і на негативно заряджених поверхнях електрода. Різнманітні схеми взаємодії амінокислот з поверхнею електрода наведені в роботі [23].

У роботах [24–26] методом циклічної вольтамперометрії та кривих зарядження дослідили адсорбцію і електроокиснення гліцину. Авторами роботи показано, що гліцин у формі аніона необоротно адсорбується на Pt в сильно лужному середовищі. Були розраховані величини стандартної константи рівноваги, зміни стандартної вільної енергії Гіббса, теплового ефекта процесу обмінної адсорбції, а також його ефективної енергії активації. За результатами цієї роботи встановлено, що електроокиснення гліцину відбувається при потенціалах, які перевищують 1,2В по відношенню до рівноважного водневого електрода в цьому середовищі і протікає з утворенням форміат-йону, амоніаку і CO_2 .

Дослідники робіт [27–32], побудувавши узагальнені ізотерми адсорбції гліцину та аланіну, визначили можливості дисоціативної хемосорбції на платині аніонної та катіонної форм гліцину та аланіну з відщепленням водню.

Кисотно-основні властивості гліцину у водних розчинах вивчалась багатьма авторами [33]. Дослідження реакцій відриву і приєднання протона до гліцину в інших середовищах цікавить для встановлення загальних закономірностей впливу розчинника на зміщення кислотно-основних рівноваг. На сьогодні є роботи, які розглядають поведінку гліцину в деяких водно-

органічних сумішах [34–35]. Проводячи такі дослідження, було вивчено кислотно-основні рівноваги гліцину в розчинниках вода-етанол та вода-ацетон. А саме, в роботах [36–38] дослідили кислотно-основні рівноваги та дали оцінку енергії Гіббса α -амінокислот (зокрема, гліцину) у водно-етанольних, ацетонових розчинах та водно-ізопропанольному розчиннику.

Потенціометричним методом визначені константи кислотно-основних рівноваг амінооцтової кислоти в розчиннику вода-ізопропанол. Аналіз робіт показав [37–38], що збільшення концентрації органічного сорозчинника не однаково впливає на константу кислотної дисоціації гліцина та гліцинній йона. Доведено, що це пов'язано з різною зміною енергії Гіббса протонованої і депротонованої форм гліцина. До цього були опубліковані тільки дані про константи дисоціації гліцина та гліцинній йона в сумішах води з диметилсульфоксидом, ацетоном і етанолом [36, 39].

Константи кислотної дисоціації гліцинній – йона та гліцина в водних розчинах етанолу та ацетону при 298К були визначені рН-метричним методом. З використанням літературних даних проаналізовано вплив природи і складу змішаного розчинника на зміщення кислотно-основних рівноваг гліцина. Проведено термодинамічний аналіз процесів в водно-етанольному розчиннику, виходячи із зміни енергії Гіббса (ΔG°) сольватації реагентів [36].

Досліджували автори також вплив електрохімічної поведінки амінокислот на електрохімічне відновлення комплексів нікеля та цинку [22, 40]. А саме, дослідили вплив рН і концентрації гліцину на кінетику електрохімічного відновлення нікеля. Було встановлено, що відновлення відбувається одночасно з усіх видів гліцинатних комплексів та показано, що лімітує процес стадія переносу електронів, якій передуює хімічна дисоціація комплексних йонів. Методами поляризаційних вимірювань і хронопотенціометрії в широкій області значень рН розчинів дослідили кінетику електрохімічного відновлення комплексів цинку (II). На підставі отриманих даних методом ЯМР¹³C, висловлені міркування про електрохімічну поведінку системи цинк (II)-гліцин-вода. Отримані дані свідчать про те, що

йони цинку (II) координують в досліджуваному розчині гліцинат-йони не тільки через аміногрупу, але і карбоксильну групу, утворюючи хелатні комплекси.

У роботі [41] на підставі експериментально визначених величин рН та електропровідності водних розчинів амінокислот показано, яку частку в перенесенні електрики несуть різноманітні йони в розчинах різних амінокислот: гліцину, аспарагінової кислоти, лізину. На сьогодні, систематичних досліджень зв'язку йонного транспорту в розчинах амінокислот із зміною концентрації не проводилось. Тому метою роботи [41] стало встановлення механізму йонного транспорту (визначення частки різних йонів у передачі електрики) в водних розчинах амінокислот різних класів: «нейтральних»- гліцин, «кислої»- аспарагінової кислоти.

У інших роботах [42–43] розглянуті три можливі механізми електротранспорту в системі мембрана-розчин амінокислоти: перенесення електрики йонами гідрогену (гідроксила), йонами амінокислоти, одночасно мінеральними йонами і йонами амінокислоти (змішаний механізм). Також у роботах зроблені висновки про різноманітні механізми йонного транспорту в системах HCl- Gly и HCl- Ala.

Амінокислоти вивчали різними електрохімічними методами [44–47]. У роботі [47] 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. Методом калориметрії [48] вперше визначені ентальпії розчинення (ΔH_{pc}°) гліцина, гліцин-гліцина та дигліцил-гліцина в змішаному розчиннику вода-ацетонітрил при 298,15K в діапазоні концентрацій $x_2 = 0 - 0.04$ мольні частки. Встановлено, що інтенсивність міжмолекулярної взаємодії з ацетонітрилом росте в ряду гліцин < гліцин-гліцин < дигліцил-гліцин; збільшення електродонорної здатності органічного розчинника в суміші з водою послаблює сольватацію гліцина. Було досліджено [45] вплив йонної сили на термодинамічні характеристики

процесів кислотно-основної взаємодії у водному розчині N,N-біс (карбоксиметил) аспарагінової кислоти. Із збільшенням йонної сили розчину ентропія при послідовному приєднанні протону значно збільшується. Така залежність ΔS пов'язана з процесами гідратації, які протікають в розчині.

У роботі [46] встановили, що при густинах струму вищих граничних дифузійних в електромембранних системах біполярні йони амінокислот (цвіттер-йони) вступають в реакції з водневими або гідроксильними йонами, які утворюються при необоротній дисоціації молекул води на міжфазній поверхні мембран і розчинів. Цвіттер-йони перетворюються в катіони чи аніони та мігрують через катіоноселективні або аніоноселективні мембрани при накладанні на систему градієнта електричного потенціалу. Це явище дозволяє ефективно розділяти методом електродіаліза з катіонообмінними та аніонообмінними мембранами, які постійно передуються, біполярні йони в розчинах.

Проведене раніше дослідження електрохімічної поведінки амінокислот на платиновому електроді [49], дозволило виявити найбільш електрохімічно активні стосовно платини амінокислоти, які, окрім міцної необоротної адсорбції, характеризуються вираженою здатністю специфічно окиснюватись на платиновому електроді. Робота [49] присвячена дослідженню процесу прискорення анодного розчинення платини у присутності деяких сірковмісних (метіонін) амінокислот.

Ефект прискорення анодного розчинення платини у присутності метіоніну спостерігається тільки в кислому середовищі. Залежність кількості платини, що перейшла в розчин, від потенціалу електролізу для метіоніну практично лінійна у області потенціалів 1.2 – 2.0В. Кількість розчиненої платини починає збільшуватися лише досягнувши потенціалів електроокиснення цих амінокислот [50–52].

Можна виділити дві необхідні умови для здійснення процесу електрокаталітичного розчинення платини в розчинах амінокислот. По-перше, амінокислота повинна специфічно окиснюватись на електроді, оскільки

процеси електроокиснення амінокислоти і розчинення електродного матеріалу, очевидно, тісно зв'язані між собою. У той же час на прикладі взаємодії платини з триптофаном зрозуміло, що ця умова є необхідною, але не достатньою, а продукти електроокиснення амінокислот також повинні відповідати певним вимогам, зокрема, не повинні блокувати або пасивувати поверхню електроду. По-друге, необхідно, щоб амінокислота була хорошим комплексоутворюючим агентом стосовно металу, що розчиняється. Одержаний авторами ряд активності амінокислот у процесі анодного розчинення платини (Cys>Met>His) чудово узгоджується з рядом комплексоутворюючої активності амінокислот, представленому для платини в [53].

Методами обертаючого дискового електроду та лінійної вольтамперометрії досліджені процеси електроокиснення метіоніна на платиновому електроді в розчинах із різним значенням рН [54]. Було продемонстровано, що при анодній поляризації платинового електроду у присутності деяких амінокислот, зокрема, метіоніну спостерігається прискорення анодного розчинення платини. У цій роботі на підставі поляризації досліджень і одержаних раніше даних адсорбційних вимірювань розглянуті основні процеси, що протікають у присутності метіоніну при анодній поляризації платинового електроду в розчинах з різним рН і які приводять до електрокаталітичного розчинення платини. Автори довели, що ефект прискорення анодного розчинення платини в присутності метіоніну обумовлений безпосередньою участю атома сірки в адсорбції та реакціях електроокиснення на поверхні платинового електрода.

Дослідження адсорбції метіоніну на платині [50] дозволили встановити, що механізм адсорбції метіоніну істотно залежить від рН середовища: у кислих розчинах взаємодія з поверхнею платинового електроду здійснюється за допомогою атома сірки, а в лужних розчинах – через аміногрупу молекули. Проведені поляризаційні вимірювання в розчинах метіоніну показали, що специфічне електроокиснення метіоніну має місце в кислому, нейтральному і

лужному середовищах. Проте, тільки при концентраціях амінокислоти вище $5 \cdot 10^{-4}$ М вдалося зафіксувати стійкий анодний струм окиснення, тоді як при концентраціях 10^{-4} М і нижче анодний струм практично співпадає з фоновим (під специфічним електроокисненням амінокислот прийнято розуміти неdestructивне електроокиснення за участю додаткових функціональних груп, на відміну від неспецифічного destructивного електроокиснення, якому піддаються всі амінокислоти при високих анодних потенціалах [55]).

За результатами роботи, автори зробили висновки, по-перше, що в лужних розчинах метіоніна, в яких величина анодного струму окиснення амінокислоти не залежить від швидкості обертання електрода, електроокиснення, імовірно, відбувається за участі аміногрупи амінокислоти, за допомогою якої метіонін адсорбується на платині. По-друге, відповідно з отриманими раніше експериментальними даними [49], продукти окиснення метіоніну в цьому випадку не є реагентами, які прискорюють анодне розчинення платини.

Таким чином, зіставлення одержаних у цій роботі і опублікованих раніше [49–50] даних дозволяє припустити, що ефект прискорення анодного розчинення платини у присутності метіоніну безпосередньо пов'язаний з атомом сірки, що входить до складу цієї речовини, і обумовлений безпосередньою участю цього атома в окиснювальних реакціях на поверхні платинового електрода. Але все таки існують різні думки авторів [49, 52, 54, 56] щодо механізму електроокиснення сірковмісних кислот. Не зважаючи на те, що органічні дисульфіді були одними з перших об'єктів органічної електрохімії, більша частина роботи по їх електрохімії присвячена поводженню тіол-дисульфідній парі, тоді як анодні процеси дисульфідів менш вивчені [57–58]. Залежно від експериментальних умов окиснення діорганінілдисульфідів призводить до кисневмісних сполук [59] або S – центрованим електрофільним інтермедіатам, які реагують з ненасиченими сполуками [60]. Набагато менше даних є з окиснення біологічно активних дисульфідів [61]. Автори вважають, що дисульфіді циклічного типу, але в

яких є сульфідний місток, виявляють сильну тенденцію до пасивації електрода, тому, для отримання відтворення вольтамперних кривих, необхідна ретельна очистка та поліровка поверхні електрода перед записом кожної кривої.

Аналізуючи дані експериментальних досліджень, можна висловити наступні міркування, які стосуються електрохімічних властивостей амінокислот. Авторами попередніх робіт проведений аналіз даних про фізично-хімічні властивості та електрохімічну поведінку амінокислот у водних розчинах. Доведено, що процеси адсорбції та електроокиснення досліджуваних амінокислот в основному вивчені на якісному рівні, проте дані різних авторів суперечливі:

1. З кінетичного та термодинамічного погляду найпростіша амінокислота гліцин вивчалась багатьма авторами, але не в повній мірі. Дослідники глибоко вивчили адсорбцію кислоти на поверхні електрода, кислотну-основну поведінку його у водних розчинах з різним значенням рН. Установили цілу низку закономірностей його поведінки в різних розчинниках. Також були розраховані термодинамічні величини (ΔG , ΔH), автори встановили їх вплив на механізм електроокиснення гліцину.

2. Про електрохімію моноамінодикарбонової кислоти – аспарагінової матеріалу недостатньо. Переважно, автори розглядають похідні аспарагінової кислоти (амінополікарбонові кислоти). Є роботи [43, 47, 49], в яких розглядають кінетику електрохімічного електроокиснення цієї амінокислоти на платиновому електроді в водних розчинах з рН 12.

3. Що стосується метіоніну, то його електрохімічні властивості вивчені повніше. Зокрема, дослідили його електроокиснення в лужних розчинах, були запропоновані деякі кінетичні рівняння і механізми процесів, які протікають в присутності метіоніну при анодній поляризації платинового електрода. Досліджувалась поведінка метіоніну в кислих та нейтральних розчинах.

Таким чином, на сьогоднішній день недостатньо вивчено вплив різних факторів на механізм електроокиснення амінокислот, а саме:

температури, частоти змінного струму, швидкості накладання потенціалу, вплив фону на кінетику електрохімічних властивостей досліджуваних амінокислот. Мало робіт, які присвячені адсорбції амінокислот на твердих електродах. Поведінку амінокислот на твердих електродах вивчались різними методами, але дотепер, відкритим залишається питання: який же механізм анодного окиснення амінокислот; які шляхи їх електроокиснення, яка роль проміжних продуктів та яка природа кінцевих продуктів електроокиснення.

Метою роботи є вивчення електрохімічної поведінки амінокислот різної будови (гліцину, аспарагінової кислоти та метіоніну) на платиновому аноді у лужному середовищі на фоні водних розчинів Na_2SO_4 , LiClO_4 та NaCl , встановлення кінетичних характеристик таких процесів і прогнозування на цій основі найбільш вірогідного механізму електроокиснення амінокислот, проведення квантово-хімічних розрахунків електронної структури досліджуваних амінокислот та пошук кореляції теоретичних розрахунків з кінетичними параметрами електрохімічної поведінки амінокислот.

Для досягнення мети передбачали виконання таких завдань:

- дослідити вольтамперометрично та квантово-хімічно дослідження водних розчинів гліцину, аспарагінової кислоти та метіоніну;
- провести порівняльний аналіз одержаних експериментальних даних та квантово-хімічних розрахунків досліджуваних амінокислот.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

2.1. Вольтамперометричні методи дослідження розчинів. Дифузійна кінетика електродних процесів

Дифузійна перенапруга пов'язана з гальмуванням транспортування частинок у зону реакції. Транспорт речовин здійснюється за рахунок міграції заряджених частинок, дифузією, яка обумовлюється існуванням градієнта концентрації та конвекції – переміщення речовини разом з потоком рухомої рідини. Оскільки, при проходженні струму змінюється концентрація потенціал зумовлюючих частинок у приелектродному шарі, то відповідно з рівнянням Нернста [62]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (2.1)$$

потенціал катоду стає більш негативним, а потенціал аноду більш позитивним. Шар електроліту в якому за рахунок проходження струму концентрація деполяризатора відрізняється від концентрації його в об'ємі розчину називається дифузійним і має товщину $10^{-4} - 10^{-5}$ м. При стаціонарних умовах проходження процесу:

$$v_{k,a} = v_m + v_d, \quad (2.2)$$

де $v_{k,a}$ – швидкість катодного або анодного процесу; v_m – швидкість міграції іонів; v_d – швидкість дифузії йонів.

Рівняння для швидкості анодного процесу за умови, що площа поверхні електрода $S = 1$:

$$v_k = \frac{i}{zF} \quad (2.3)$$

Якщо площа електрода рівна одиниці, швидкість дифузії визначається рівнянням закону Фіка:

$$v_d = D \frac{dc}{dx}, \quad (2.4)$$

де D – коефіцієнт дифузії; $\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрації. Застосовуючи це рівняння до процесу дифузії аніонів та катіонів до катоду або аноду, воно має наступний вигляд:

$$v_d = \pm D \frac{c - c_k}{\delta}, \quad (2.5)$$

де δ – товщина дифузійного шару.

Швидкість міграції йонів складає лише деяку частку від швидкості доставки деполяризатора до зони реакцій і залежить від числа перенесення (t_+) потенціалзумовлюючих йонів:

$$v_m = t_+ \frac{i}{zF} \quad (2.6)$$

Підставивши в рівняння (2.4.) значення v_k , v_m , v_d отримаємо:

$$\frac{i}{zF} = t_+ \frac{i}{zF} + D \frac{c - c_k}{\delta} \quad (2.7)$$

З цього рівняння концентрація потенціалзумовлюючих йонів при густині струму i складає: $c_k = c - K_i$, де $K_i = \frac{\partial(1-t_+)}{zFD}$.

Підставивши значення c_k в рівняння (2.3) отримуємо:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(c - K_i) \quad (2.8)$$

Отже, для анодного процесу величина дифузійної перенапруги складе:

$$\text{для } \eta_k = \frac{RT}{zF} \ln\left[1 + \frac{\kappa i}{c}\right] \quad (2.9)$$

Аналіз рівнянь (2.8) та (2.9) показує, що дифузійна перенапруга зростає з підвищенням густини струму та зменшенням загальної концентрації йонів в розчині. Підвищення температури веде до зростання коефіцієнта дифузії, а перенапруга зменшується.

Гранична густина струму характеризує максимальну швидкість електродного процесу за цих умов. При $c_k = 0$ з рівняння (2.7) отримуємо:

$$i_{rp} = \frac{zFDc}{[(1-t_+)\delta]} \quad (2.10)$$

Якщо в розчині електроліту поряд з потенціалзумовлюючими йонами у великому надлишку містяться індиферентні солі, йони яких не приймають участь в електродному процесі, але переносять електрику, то міграцією потенціалзумовлюючих йонів, як правило нехтують. Гранична густина струму в цих умовах називається дифузійною:

$$i_{zp}^D = \frac{zFDc}{\delta} \quad (2.11)$$

Залежність дифузійної перенапруги від густини струму з урахуванням граничної густини струму описується рівняннями (2.7) та (2.8):

$$\eta_{\kappa} = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 - \frac{i}{i_{zp}} \right] \quad (2.12)$$

$$\eta_{\alpha} = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 + \frac{i}{i_{zp}} \right] \quad (2.13)$$

Із рівняння дифузійної кінетики виведених для анодної граничної густини струму випливає, що гранична густина зростає з підвищенням концентрації частинок, що відновлюються підвищенням коефіцієнта дифузії та зменшенням товщини дифузійного шару [63, 64].

2.2. Вольтамперометрія при заданій напрузі

Схема пристрою для проведення вольтамперометричних вимірювань при заданій напрузі показана на рис. 2.1.

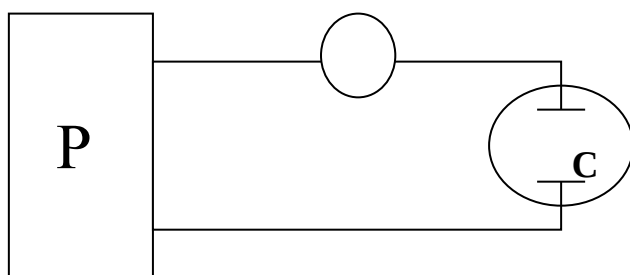


Рис. 2.1 Схема пристрою для вольтамперометрії при постійній напрузі.

Електролітична комірка С приєднана до джерела напруги Р, різниця потенціалів якого задається з точністю до 1 мВ; сила струму, що виникає при

електролізі, вимірюється за допомогою гальванометра G або будь-яким іншим методом. Один з електродів комірки C залишається під час вимірювання неполяризованим, тобто його потенціал зберігає стале значення незалежно від сили струму, що проходить через комірку. У якості неполяризованих електродів можна використовувати каломельні електроди або електроди $Ag - AgCl$, якщо вони за конструкцією можуть працювати в умовах, коли сила струму змінюється. Потенціал другого робочого електроду можна легко задавати, змінюючи напругу, що накладається на комірку C , враховуючи омичне падіння напруги в комірці та в гальванометрі G .

Принципи вольтамперометрії при заданій напрузі можна пояснити на наступним прикладом. Розглянемо відновлення йону ферриціаніду при початковій концентрації речовини близько $10^{-3}M$; процес проводиться на стаціонарному платиновому електроді в розчині, що не перемішується. Розчин перед електролізом повинен бути звільнений від ферроціаніду і містити у великому надлишку індиферентний електроліт, наприклад, калій нітрат.

Потенціал робочого електроду при $25^{\circ}C$ можна визначити за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + 0,059 \lg \left[\frac{a_{Fe(CN)_6^{3-}}}{a_{Fe(CN)_6^{4-}}} \right]_{x=0}, \quad (2.14)$$

де E^0 – стандартний потенціал для реакції ферриціанід – ферроціанід, а індекс $x = 0$ вказує на те, що активності беруться біля поверхні електроду. Рівняння (2.14) можна записати у вигляді:

$$E = \text{const} + 0.059 \lg \left[\frac{C_{Fe(CN)_6^{3-}}}{C_{Fe(CN)_6^{4-}}} \right]_{x=0}, \quad (2.15)$$

якщо коефіцієнти активності не залежать від концентрації ферри- і ферроціаніду. У цьому випадку йонна сила практично не залежить від цих концентрацій у зв'язку з великим надлишком індиферентного електроліту в розчині. Після замикання електролітичного контуру напруга комірки C (рис. 2.1) повинна дорівнювати напрузі джерела P . Відповідно, концентрації

ферри- і ферроціанідів повинні прийняти значення, що задовольняють рівняння (2.15), а потенціал E визначається величиною напруги, що накладається на комірку. Припустимо спочатку, що заданий потенціал, при якому виконується умова

$$\left[\frac{C_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{C_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} \right]_{x=0} \ll 1 \quad (2.16)$$

У цьому випадку, як тільки почнеться електроліз, концентрації ферриціаніду на поверхні електроду впаде до значення, яким можна знехтувати в порівнянні з початковою концентрацією цієї речовини в об'ємі розчину. У результаті безпосередньо біля електроду виникає градієнт концентрації ферриціаніду й речовина буде дифундувати до електроду. Йони ж ферроціаніду, що утворюються при електролізі, будуть навпаки дифундувати в розчин. Оскільки умова (2.16) повинна виконуватись, концентрація ферриціаніду на поверхні електроду під час електролізу буде залишатись рівною нулю і швидкість відновлення йонів ферриціаніду повинні дорівнювати швидкості, з якою вони подаються до поверхні електроду в результаті дифузії. Іншими словами, сила струму буде залежати від швидкості дифузії йонів ферриціаніду.

2.3. Вольтамперометрія при потенціалі, що безперервно змінюється

Замість того, щоб підтримувати постійною напругу, що накладається на комірку, можна змінювати цю напругу певним чином під час вимірювання сили струму. На цьому принципі базується вольтамперометрія при потенціалі, що безперервно змінюється. У цьому методі застосовується пристрій, подібний до того, схема якого зображена на рис. 2.1, але тепер вже напруга джерела струму P не залишається сталою, а змінюється лінійно з часом. Вимірювання сили струму реєструються самописцем або за допомогою комп'ютера. Розчин, що піддається електролізу перемішують і в ньому

міститься у великому надлишку індиферентний електроліт. Таким чином, речовина деполяризатора переноситься тут лише шляхом дифузії [65].

Крива сила струму – потенціал, отримана в цих умовах із стаціонарним електродом, схематично зображена на рис. 2.2.

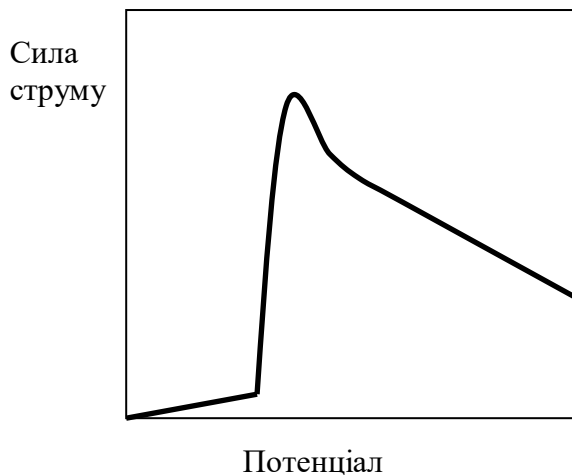


Рис. 2.2 Крива сила струму – потенціал у випадку вольтамперометрії з потенціалом, що безперервно змінюється.

Форма цієї кривої пояснюється наступним чином: спочатку швидкість електрохімічної реакції настільки мала, що струм майже не проходить через комірку. При збільшенні напруги швидкість переходу електронів біля електроду збільшується й одночасно зростає сила струму. Кількість речовини, що реагує біля електроду, поступово зменшується в шарі розчину, що безпосередньо контактує з електродом, що і зумовлює зменшення сили струму. Це зменшення починає нарешті переважати, і крива струм – потенціал, пройшовши через максимум, починає спадати. Максимальна сила струму пропорційна концентрації речовин, що відновлюються або окиснюються. Як правило, в цьому методі користуються стаціонарними електродами, але можна користуватися і крапельним ртутним електродом, якщо величина ртутної краплі істотно не змінюється за час, необхідний для запису кривої струм – потенціал [65].

За допомогою трикутної хвилі потенціал можна регулярно змінювати між значеннями початкового потенціалу E_i і заданого за розгорткою

потенціалу E_s і таким чином отримати електрохімічний метод – циклічна вольтамперометрія. На рис. 2.3 схематично показані залежності потенціалу від часу у вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу і в циклічній вольтамперометрії.

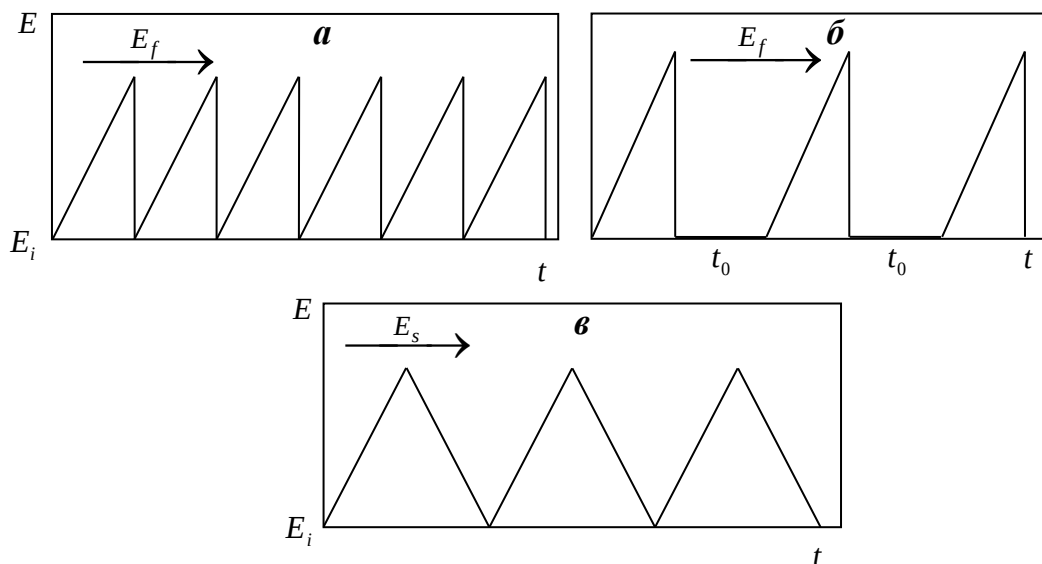


Рис. 2.3 Форми деяких імпульсів, що використовуються у вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу.

(E_s – потенціал переключення на пряму розгортки) : *a* – окрема розгортка та серія розгорток між початковим потенціалом E_i і кінцевим потенціалом E_f ; *б* – форма імпульсів з лінійними розгортками потенціалу та затримками t_0 між ними; *в* – циклічна вольтамперометрія (трикутна хвиля).

2.4. Вольтамперометрія при заданій силі струму

У цьому методі вимірюється зміна напруги між електродами комірки при сталому значенні сили струму. Такий метод ніби протилежний вольтамперометрії при заданій напрузі, коли вимірюваною величиною є сила струму. Електроліз при заданій силі струму проводиться з використанням пристрою, схема якого зображена на рис. 2.4. Р – джерело, що дає у зовнішньому контурі струм, сила якого залишається сталою незалежно від процесів, що відбуваються в комірці. Потенціал робочого електроду E_1

відносно електроду порівняння E_2 записується приладом V ; E_3 – потенціал допоміжного електроду. Розчин не перемішують, в ньому міститься у великому надлишку індиферентний електроліт.

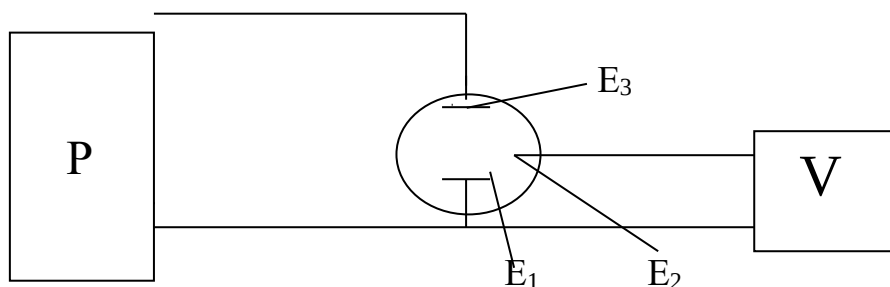


Рис. 2.4 Пристрій для електролізу при заданій силі струму.

У таких умовах дифузію слід вважати єдиним процесом, за рахунок якої здійснюється масоперенесення речовини [66]. Біля поверхні робочого електроду в результаті електролізу відбувається поступове зменшення концентрації речовини, що піддається електролізу i , відповідно, змінюється потенціал електроду.

Розглянемо якісно характер цієї зміни для окремого випадку електролізу ферриціаніду на платиновому електроді. Оскільки система ферро-ферриціанід підпорядковується рівнянню Нернста, потенціал робочого електроду E_1 можна розрахувати за рівнянням (2.14). Припустимо, що розчин ферриціаніду до електролізу практично вільний від ферроціаніду, то потенціал робочого електроду повинен бути значно позитивніше стандартного потенціалу E^0 . При цьому сила струму залишається сталою, ферриціанід під час електролізу використовується з постійною швидкістю, отже, i ферроціанід утворюється з такою ж швидкістю. У результаті, під час електролізу потенціал робочого електроду зміщується до більш негативних значень. Відповідна крива потенціал – час показана схематично на рис. 2.5.

До закінчення часу τ , що називається „перехідним часом”, концентрація ферриціаніду на поверхні електроду зменшується до нуля, а потенціал робочого електроду швидко прямує до значень, при яких починають протікати

нові катодні процеси, наприклад, відновлення катіонів індиферентного електроліту. Зміни потенціалу на момент, що відповідає перехідному часу, часто досить великі (кілька десятих вольт), і тому час τ , як правило, вдається виміряти точно.

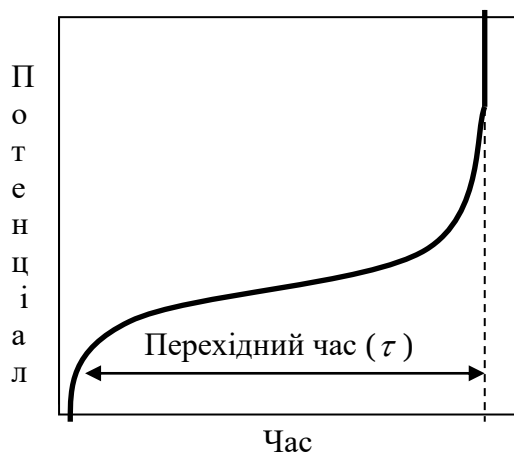


Рис. 2.5 Крива потенціал-час у випадку вольтамперометрії при постійній силі струму.

Перехідний час залежить від концентрації речовини, що піддається електролізу, і тому вольтамперометрія при заданій силі струму може знайти застосування в хімічному аналізі. Цей метод корисний і при дослідженні кінетики електрохімічних реакцій [63, 65, 67].

2.5. Застосування хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом для дослідження електрохімічних процесів

Хронопотенціометрію з контрольованим змінним струмом, на нашу думку, можна зарахувати до вольтамперометричних методів, можливості яких вивчені недостатньо. Автори [68, 69] назвали цей метод осцилополярографія з заданим змінним струмом. Під власне осцилографічною полярографією розуміють ряд методів, які засновані на поляризації електрода або змінною напругою чи струмом, або окремими імпульсами напруги чи струму з осцилографічним спостереженням за одержаними полярограмами [70–72]. Більш інформативною вважають [73] назву хронопотенціометрія з контрольованим змінним струмом. Така назва є і сучаснішою, оскільки більш

точне автоматичне (не візуальне) визначення параметрів полярограм не передбачає застосування осцилографа в електричній схемі полярографа. Натомість використовується комп'ютер із спеціальним програмним забезпеченням [74, 75].

Комп'ютерний запис полярограм має ряд переваг у порівнянні з одержанням фотографій чи їх копій з екрана осцилографа, чи навіть з комп'ютерним скануванням негативів їх фотографій за допомогою програми для оцифрування графіків. Перш за все підвищується точність полярографічних вимірювань, що дозволило, зокрема, стверджувати про помітно більшу чутливість методу. Крім того, оскільки всі полярограми залишаються в пам'яті комп'ютера, то легко бачити міру накладання їх одна на одну, що використовується як один із способів визначення рівня відтворюваності в полярографії [69, 76]. Також при потребі завжди можна відтворити на моніторі зображення будь-якої полярограми, одержаної заздалегідь. Тому думка [73] про обмежені аналітичні можливості хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом очевидно застаріла.

Електрична схема полярографа [70, 76] з діодним випрямленням змінного струму створює умови для поновлення приелектродного шару та поверхні електроду перед кожним дослідом, тим самим забезпечуючи одержання відтворюваних стабільних полярограм і на твердих електродах. Полярограф, змонтований за такою схемою, робить метод багатоциклічним. Схема включає елементи для введення в коло електродів постійної напруги, що дає можливість знімати полярограми у будь-якому заданому інтервалі потенціалів. При цьому мікроелектрод поляризується від величини потенціалу допоміжного електрода до потенціалу, який визначається амплітудою змінного струму. Густина поляризуючого змінного струму підбирається експериментально і залежить від величини поверхні електрода.

Суттєві відмінності хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом від класичної полярографії, а саме: різниця у величині зміни поляризуючої напруги та застосування електронно-променевої трубки, дали

можливість спостерігати велику кількість нових ефектів, які доповнюють і розширюють інформацію про електродний процес, одержану за допомогою класичних полярограм. У порівнянні з методами зміннострумової полярографії та вольтамперометрії з швидкою розгорткою потенціалу, які теж вимірюють сигнал і фарадеевського, і нефарадеевського електродних процесів, метод хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом простий в апаратурному оформленні та експресніший.

Для правильної інтерпретації експериментальних даних, зокрема різних за природою видів струмів, необхідно чітко уявляти відмінність між методами хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом і класичною полярографією. Тоді як у класичній полярографії поверхня крапельного електрода весь час поновлюється й на неї майже не впливають процеси, які проходять на попередніх краплях, то при вимірюваннях методом хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом поверхня електрода поляризується в широкій області потенціалів так, що продукти всіх реакцій залишаються на електродній поверхні та можуть відтворено впливати на протікання наступних процесів. Тому хронопотенціометрія з контрольованим змінним струмом часто розширює і аналітичні можливості класичного полярографічного методу, особливо у випадку органічних деполяризаторів [77, 78]. При його використанні нижня межа визначуваних концентрацій речовин значно нижча. Найзручніший вважають [79,72] інтервал концентрації – $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М. Відносна похибка при цьому не перевищує 5%.

Окрім цього, цей метод дозволяє вивчати вплив на електродний процес накопичення продуктів електрохімічної реакції на поверхні електрода, а також швидко отримувати інформацію про оборотність процесу. Отже, в цілому переваги хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом методу такі:

- 1) використання електронно-променевої трубки збільшило швидкість одержання інформації про електродний процес;

2) вища чутливість, можливість виявляти речовини з концентрацією 10^{-7} моль/дм³ за рахунок того, що реєстровані струми в 10 і більше разів перевищують граничні струми класичного методу;

3) можливість спостерігати електродні процеси в динаміці;

4) можливість визначення деполаризаторів з близькими хімічними властивостями, встановлення структури органічних сполук (ізомерів), вивчення реакцій, які супроводжуються адсорбційними явищами;

5) можливість реєстрації проміжних продуктів реакції та дослідження швидких електродних процесів.

Відповідно до умов поляризації електрода розрізняють хронопотенціометрію з контрольованим змінним струмом: 1) при заданій напрузі; 2) при заданій силі змінного струму. Хронопотенціометрія з контрольованим змінним струмом із заданою напругою вивчає залежність струму від напруги, тобто залежність $I = f(E)$. Метод дозволяє встановлювати ряд параметрів, що характеризують електродний процес: α – коефіцієнт перенесення; D – коефіцієнт дифузії речовини до електроду; n – число електронів, що приймають участь в електродній реакції; K_s – константа швидкості; ΔG – вільна енергія активації процесу розрядження. Крім того, можна встановити характер окремих електрохімічних стадій, ускладнених хімічними реакціями, їх константи швидкості, порядок, виявити утворення проміжних частинок у процесі електровідновлення або окиснення, проводити аналіз і розділення біохімічних і фармацевтичних препаратів, які володіють адсорбційними властивостями. Хронопотенціометрія з контрольованим змінним струмом вивчає залежності $E = f(t)$, $dE/dt = f(t)$, $dE/dt = f(E)$, де t - час. Оскільки ємнісний струм може маскувати дифузійний струм деполаризатора, який міститься в розчині у незначних концентраціях, вважають [79] за краще вивчати замість залежності $I = f(E)$ залежність $E = f(t)$. У методі хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом з накладанням змінного струму, який запропоновано у 1941 році Гейровським, струм (тобто часова залежність змінного струму) може бути будь-якої форми (трикутної,

квадратної хвилі або синусоїдної). Якщо амплітуда струму, який протікає через розчин, достатня для розкладу фону, і деполяризатор в розчині відсутній, то полярограми (рис. 2.6) такого розчину відповідають струму зарядження. На полярограмах $E - t$ є дві гілки: катодна і анодна, тобто можуть спостерігатись стадії окиснення і відновлення.

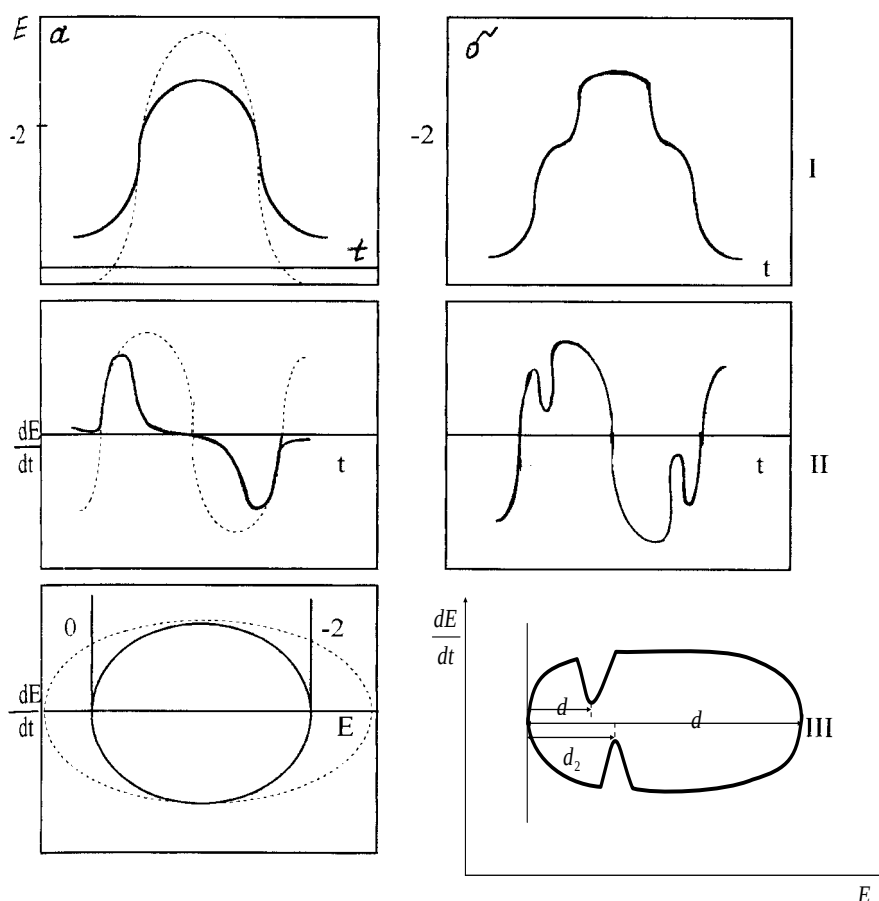


Рис. 2.6 Полярограми, які одержуються в хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом: I- $E-t$, II- $dE/dt-t$, III- $dE/dt-E$. Фоновий електроліт (а) і наявний деполяризатор (б).

Якщо в розчині присутній деполяризатор, то на кривій $E-t$ при потенціалі електрохімічної реакції з'являється ділянка у вигляді сходинок (рис.2.6, Іб), яка паралельна вісі абсцис при практично постійному потенціалі. Вона якісно вказує на наявність деполяризатора. Довжина цієї ділянки відповідає хронопотенціометричному перехідному часу. Збіг величин потенціалів цих ділянок на катодній і анодній гілках кривої є ознакою

оборотності процесу відновлення-окиснення. Відсутність збігу сходинки на одній з гілок вказує, відповідно, на незворотність процесу [72].

Якщо ємність подвійного електричного шару при певному потенціалі змінюється через адсорбцію або десорбцію поверхнево-активної речовини, або при адсорбції на поверхні електрода достатньо великої кількості деполаризатора проявляється так званий ефект великих заповнень, то він приводить до гальмування електрохімічної реакції, що прийнято пояснювати труднощами утворення перехідного стану електрохімічної реакції за рахунок збільшення об'єму реагуючої частинки. Велика органічна молекула не може повністю розташуватися у тій області приелектродного простору, де напруга електричного поля достатня для її збудження [72] і на кривій $E-t$ також з'явиться затримка в часі. Оскільки метод хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом, як і методи зміннострумової полярографії та вольтамперометрії з швидкою розгорткою напруги чутливий до процесів адсорбції [72], то звідси витікає доцільність використання методу в дослідженні окисно-відновних електродних процесів у розчинах органічних речовин, адже переважна більшість їх має помітну поверхневу активність на межі поділу метал-розчин, і адсорбційні явища значною мірою визначають їх поведінку в електрохімічних процесах.

Згідно рівнянню $I_k = I_c + I_\phi = \text{const}$, де I_k – струм, що протікає через комірку, поява струму розряду деполаризатора (I_ϕ – фарадесівський струм) призводить до зменшення ємнісного струму (I_c). У хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом I_c в 100-300 разів більший, ніж I_ϕ . Оскільки $I_c = C dE/dt$, то відповідно зменшується dE/dt . Це зменшення виражається в появі зубців на $dE/dt-t$ і $dE/dt-E$ – полярограмах (рис. 2.6, II, IIIб).

Положення зубців на полярограмі $dE/dt-E$ геометрично можна характеризувати через ку-квоцієнт [79]: якщо катодний ку-квоцієнт $Q_k = d_1/d$, анодний ку-квоцієнт $Q_a = d_2/d$ (рис. 2.6, IIIб) або навпаки. Значення ку-квоцієнтів відносні, тому що зміщення кінцевих точок потенціалів визначається природою фонових розчинів та густиною струму. Для

перерахунків ку-квоцієнтів у вольти необхідно провести додаткові потенціодинамічні виміри. Потенціал зубця розраховується за формулою $E = E_{\text{поч}} + (E_{\text{кін}} - E_{\text{поч}})Q$, де $E_{\text{поч}}$ і $E_{\text{кін}}$ – відповідно початковий і кінцевий потенціали в інтервалі розгортки поляризації електрода.

Визнали за доцільне результати експерименту представляти в таблицях, а не тільки копіями зображень полярограм, і використати умовні характеристики полярограм – “параметри полярограм”:

- максимальну довжину анодної частини полярограми по вісі $dE/dt - I_{\text{max,a}}$;
- максимальну довжину катодної частини полярограми по вісі $dE/dt - I_{\text{max,k}}$;
- зміну, окремо, $I_{\text{max,a}}$ і $I_{\text{max,k}}$, у порівнянні з відповідними параметрами полярограми фонового електроліту при аналогічних параметрах поляризації електрода – $\Delta I_{\text{max,a}}$, і $\Delta I_{\text{max,k}}$;
- потенціал окиснення (адсорбції) деполяризатора анодної частини полярограми $E_{I_{\text{max,a}}}$;
- потенціал окиснення (адсорбції) деполяризатора катодної частини полярограми $E_{I_{\text{max,k}}}$;
- різниця потенціалів окиснення фону та деполяризатора на анодній та катодній частинах полярограми $\pm \Delta E_{I_{\text{max,a}}}$; $\pm \Delta E_{I_{\text{max,k}}}$ (рис. 2.7).

В області потенціалів, у якій речовина адсорбована на електроді, ємність подвійного шару зменшується і похідна dE/dt збільшується. При цьому контури кривої $dE/dt - E$ виходять за межі кривої фонового електроліту. Для процесів, які пов’язані з перенесенням електронів (унаслідок витрати струму на електрохімічну реакцію), відповідна крива буде знаходитися в середині контуру фонового електроліту. Із збільшенням температури глибина ємнісних зубців зменшується, в той час як глибина зубців фарадеївського типу збільшується. Відтворення полярограм, які отримуються на стаціонарних електродах, залежить від природи електродного процесу. Криві достатньо добре відтворюються в тих випадках, коли на електроді не утворюються

адсорбовані речовини, або його поверхня не заповнюється твердими чи газоподібними продуктами.

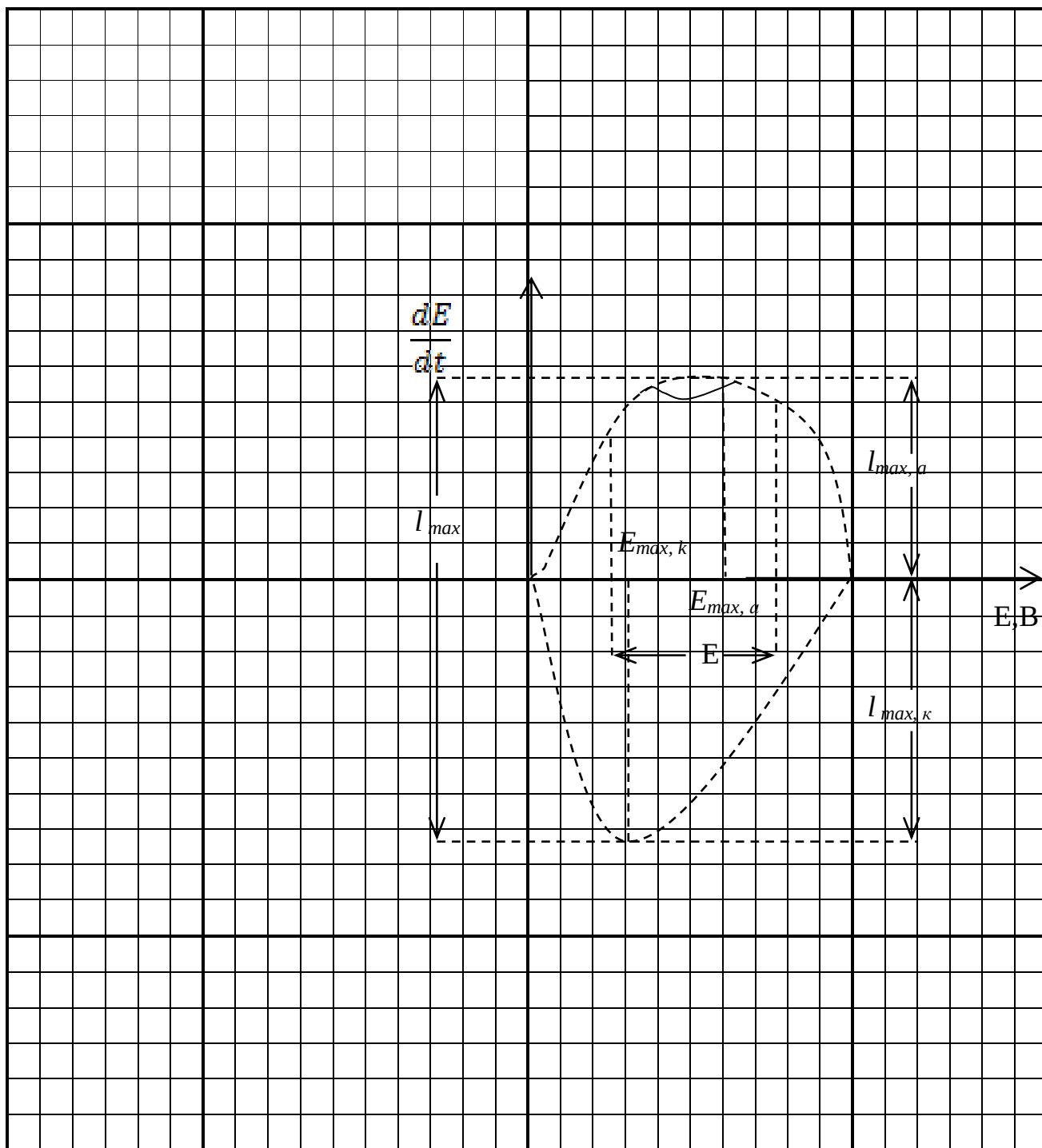


Рис. 2.7 Схематичне позначення параметрів полярограми.

У випадку протікання простих, в цілому зворотніх процесів, відтворення залежить в основному від поновлення поверхні електрода перед кожною поляризацією.

За положенням зубця на верхній або нижній частині еліпса відносно вісі потенціала (E) визначають потенціал катодного відновлення або анодного окиснення деполаризатора. За висотою зубця або за площею утвореного ним трикутника можна судити про кількість деполаризатора.

Тому для співставлення калібрувальних кривих використовують не фактичну зміну величини dE/dt , а висоту зубця (h), яка зростає із збільшенням концентрації деполаризатора.

Методом хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом можна визначати концентрації речовин у межах 10^{-5} – 10^{-3} моль/дм³ прямим вимірюванням і до 10^{-9} М з попереднім накопиченням на електроді. Для кількісного визначення речовин у хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом були розроблені два основних шляхи вимірювання:

- 1) вимірювання глибини западин на полярограмі $dE/dt=f(E)$,
- 2) метод порівняльного титрування [79].

Про глибину характерного зубця на полярограмі судили по величині проекції на вісь dE/dt тої сторони зубця, яка ближча до точки початкового потенціалу поляризації електрода. Виходили з того, що ці сторони зубців у більшій мірі характеризують швидкість зміни потенціалу, яка обумовлена природою досліджуваного деполаризатора. На довжину проекції іншої сторони зубця має вплив електродний процес за участю наступного деполаризатора або фону.

2.6. Характеристика методів проведення квантово-хімічних розрахунків

Детальний розгляд механізму хімічної реакції неможливий без знання електронної будови реагенту та проміжних компонентів, що виникають в процесі реакції. Фізична основа основних методів розрахунку електронної структури молекул була сформульована квантовою механікою, а застосування методів квантової механіки до молекулярних систем відокремилось в окрему область – квантову хімію [80]. До молекулярних систем у наш час прийнято зараховувати не лише самі молекули і їх комплекси, але й дефекти в

кристалах, комплекси молекул з поверхнею твердих тіл, різноманітні агрегати, що утворюються в розчинах, у тому числі й такі, здавалось би виключно фізичні об'єкти, як сольватовані електрони [81, 82].

Численні публікації доводять, що популярним інструментом для квантово-хімічних розрахунки є програма Hyper Chem за методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в наближенні AM1 та PM3 [83, 84, 85], яка містить великий набір різноманітних методів моделювання геометрії молекул, їх електронної будови та енергетичних параметрів. З іншого боку, поява великої кількості напівемпіричних підходів [86–89] ставить перед дослідниками завдання вибору оптимального наближення для одержання реальних результатів при помірному завантаженні ресурсів комп'ютера.

Як вже відомо, метод повного нехтування диференціальним перекриванням (CNDO) є менш точним, ніж інші методи нехтування диференціальним перекриванням (NDO), проте є дві причини для його використання: по-перше – CNDO працює швидше від MINDO/3, MNDO, AM1, PM3 і потребує набагато менше пам'яті; по-друге – він простіший у використанні, оскільки використовує меншу кількість параметрів, ніж будь-який інший метод. Разом з тим наближення CNDO не можна використовувати для розрахунків, де спін електрона відіграє важливу роль.

Метод модифікованого часткового нехтування диференціальним перекриванням (MINDO/3) теж досить широко використовується, оскільки дає більш точні значення теплоти утворення молекул порівняно з CNDO та INDO. Однак він продукує недостатньо точні результати для молекул, що містять гетероатоми. Разом з тим метод MINDO/3 мало придатний для стерично утруднених молекул, чотиричленних кілець, не враховує вплив водневих зв'язків. Метод AM1 є собою уточненим варіантом MNDO, хоча він використовує ті ж самі базисні наближення. Він є найбільш точним напівемпіричним методом у програмному пакеті Hyper Chem і може бути використаний для вирішення більшості розрахункових задач. Підхід AM1 враховує водневі зв'язки, дає досить точні дані енергії активації для багатьох

реакцій і розраховує теплоти утворення молекул з похибкою, на 40 % меншою, ніж метод MNDO. Метод PM3 – є параметризацією AM1, яка ґрунтується на нехтуванні двохатомних диференціальних перекривань (NDDO). Наближення PM3 відрізняється від підходу AM1 тільки значенням робочих параметрів: параметри цього методу більш наближені до експериментальних.

Тому метою роботи був вибір оптимальних підходів квантово-хімічних розрахунків з пакету Hyper Chem для електронної структури аніонів досліджуваних амінокислот.

Розрахунки проводилися за допомогою програми Hyper Chem Release 7.01 for Windows на персональному комп'ютері. З роботи [85] зрозуміло, що модельне значення довжини одинарного зв'язку між атомами (карбону) приблизно відповідає такому теоретичному значенню лише при розрахунку методами MINDO3 та PM3. Лише методи MNDO та PM3 дають результати найближчі до теоретичних значень. При оптимізації геометрії методом PM3 спостерігається найменше відхилення від теоретичних результатів у розрахунках довжин зв'язків, тому можна рекомендувати використовувати саме дане наближення для оптимізації геометрії цієї структури. Робота [85] аналогічним чином дає нам зрозуміти, що для розрахунку кутів між атомами скористались методом PM3, і при цьому спостерігається найменше відхилення від теоретичних значень.

Таким чином, для квантово-хімічних розрахунків аніонів амінокислот оптимізацію геометрії слід проводити методом PM3. Оскільки ефективний заряд є величиною відносною, то для одержання достовірних результатів можна користуватись методами AM1 та PM3, які дають однаковий розподіл електронної густини між атомами у макромолекулі.

2.7. Природа електродів, які застосовуються у вольтамперометричних дослідженнях

Раціональний підбір електродних матеріалів є необхідною умовою здійснення селективних електрохімічних процесів [90–94]. Матеріал електрода повинен задовольняти ряд вимог, найважливіші з яких :

- 1) стійкість у вибраному для дослідження розчині електроліту;
- 2) стійкість в електродних реакціях і до речовин, які беруть у них участь;
- 3) каталітична активність реакції, що відбувається на електроді;
- 4) збереження перерахованих властивостей у часі.

Катодні матеріали. Якщо в органічних розчинниках метали, як правило, стійкі, то у воді багато металів термодинамічно нестійкі та можуть розчинятися з виділенням водню. Цей процес дуже залежить від рН розчинів та природи металу. Реальна стійкість більшості металів щодо виділення водню із водних розчинів вища від термодинамічної стійкості внаслідок перенапруги водню і наявності на поверхні металів пасивних плівок. Тому в нейтральних середовищах у якості катодів можуть бути використані майже всі відомі метали. Винятком є лужні, лужноземельні метали і деякі лантаноїди, що володіють дуже низькими потенціалами йонізації. Вони можуть бути використані у вигляді амальгам.

Включення лужних металів у матеріал катода не тільки сприяє покращенню адсорбції нейтральних органічних молекул, а й водночас призводить до помітного підвищення перенапруги виділення водню, що також викликає зниження частки струму, яка йде на процес виділення водню.

Анодні матеріали. Вибір матеріалів для анодів ускладнюється тим, що при анодній поляризації більшість металів піддаються розчиненню. У якості матеріалу для анодів можуть бути використані тільки ті метали, які залишаються стійкими при потенціалах більш позитивних, ніж це потрібно для виділення кисню. За такої умови анодами можуть бути платинові метали,

золото, графіт і вищі оксиди деяких металів із великою часткою ковалентності в зв'язку Me – O. Крім хімічної стійкості ці сполуки повинні володіти високою електропровідністю.

Поверхневі оксиди відіграють важливу роль в анодному окисненні речовин. Прикладом впливу природи хемосорбованого кисню на напрям процесу може слугувати окиснення пропілену на платині, де воно йде до карбон (IV) оксиду і води, і на золоті, де утворюються карбонільні сполуки. Цей факт пов'язують з різною природою оксидів.

Графіт [95], подібно до благородних металів, стійкий у кислому та лужному середовищах. Він володіє високою електропровідністю, близькою до електропровідності металів, і досить високою перенапругою кисню. В умовах анодної поляризації поверхня графіту покрита хемосорбованим киснем. Під час анодної поляризації склад, природа і міцність оксидів змінюються залежно від потенціалу та складу електроліту. Графіт використовується в якості анода в багатьох органічних електросинтезах. На графіті йде електрохімічний синтез кетонів шляхом окиснення вторинного спирту, який утворюється безпосередньо в електролізері під час пропускання алкену через концентровану сульфатну кислоту.

Максимум адсорбції органічних речовин на вуглецевографітових матеріалах знаходиться в інтервалі потенціалів 0.1 – 0.2В, що близько до точки нульового заряду. При зсуві потенціалу як в область позитивних, так і негативних потенціалів спостерігається зниження адсорбції [96–99].

Особливість анодних процесів полягає в тому, що крім заряду поверхні на адсорбцію органічних молекул впливає адсорбція кисню та оксигеновмісних частинок. Для платини встановлено [64], що максимум адсорбції органічних речовин в області подвійного шару припадає на 0,4 – 0,8 В. При 0,7 – 0,9 В починається хемосорбція кисню на поверхні, внаслідок чого адсорбція органічних молекул різко падає, майже до нуля при 2,1 – 2,4 В, тобто при потенціалах, що відповідають моношаровому оксидному покриттю. Однак присутність хемосорбованого кисню на поверхні не створює

нездоланих перешкод для адсорбції органічних молекул [100–101]. При високих анодних потенціалах на платині виявлено два інтервали потенціалів високої адсорбції нейтральних молекул $2,0 \div 2,3$ і близько $2,8$ В. Встановлене явище робить реальним протікання окиснення через адсорбцію органічних молекул на поверхневих оксидах і вказує на можливість інтенсивного проходження процесу електрохімічного окиснення при високих анодних потенціалах [102].

Будь-яка підготовка поверхні твердого електрода починається з механічної обробки. Використовують два види механічної обробки [90]: оновлення поверхні електрода шляхом зрізання тонкого шару, поліровка абразивними матеріалами. Відмічається недопустимість при поліровці присутності органічних сполук. Регенерацію платиного електрода проводять шляхом обертання електрода в суспензії порошку карборунду протягом тривалого часу. За допомогою металографічної поліровки поверхня скловуглецевого електрода, стає більш однорідною, а це забезпечує добру відтворюваність електрохімічних властивостей. Електрод після такої обробки має значно ширшу робочу область потенціалів у порівнянні з усіма відомими матеріалами.

У роботі з твердими електродами особливу увагу звертають на встановлення і підтримання заданого значення початкового потенціалу поляризації електрода [70]. Криві, які одержують на твердих електродах, залежать від напрямку поляризації, тобто від того, чи відбувається поляризація від менших значень потенціалу до більших, і навпаки.

Частіше за все в якості твердих електродів використовують платинові електроди. Платиновий електрод фактично не володіє чистою поверхнею за винятком порівняно вузької області потенціалів. Цю область називають “подвійношаровою областю” (область подвійного електричного шару), оскільки в цих межах потенціалів метал електрода нічим не покритий, окрім розчинника, який знаходиться у специфічному стані, та йонів електроліту. При більш високих значеннях потенціалу метал покривається оксидами, а при

більш низьких – адсорбованим воднем, який утворюється в результаті розряду протонів середовища. Основна перевага таких електродів зводиться до того, що вони дозволяють працювати при значних позитивних потенціалах, теоретично до $+1,0 - +1,5$ В відносно нормального каломельного електроду (н.к.е.), що залежить від рН розчину [103], а робоча область негативних потенціалів сильно звужена низькою перенапругою водню на платині.

Однак слід пам'ятати, що в присутності органічних речовин використання платини завжди дещо вище, ніж при анодних процесах, які протікають при відсутності органічної речовини. В присутності нітрилів платина руйнується настільки енергетично, що застосування її в подібних синтезах економічно не вигідно.

Значна корозія платинового аноду в процесах електросинтезу вимагає проведення багато чисельних досліджень для підбору більш доступних анодних матеріалів, які стійкі в умовах електролізу. Особливу увагу дослідників направлено на вивчення властивостей окислювальних електродів. Серед останніх найбільшої уваги заслуговують електроди з плюмбум (IV) оксиду, магнетиту та манган (IV) оксиду.

Тверді платинові електроди, як правило, мають дуже малу поверхню. Вони можуть бути невеликою платиновою дротинкою, яка впаяна в скляну трубку. Завдяки цьому на платиновому мікроелектроді створюється достатньо висока густина струму і поляризаційні криві, при дотриманні певних умов поляризації електроду, аналогічні кривим, які отримують з ртутним крапельним електродом [70].

При електролізі в лужних розчинах в якості анодів можна застосовувати нікель, а в деяких випадках залізо. Так як нікель та залізо характеризуються низькою перенапругою кисню на платині, на них майже не окиснюються переважна кількість органічних сполук, що дозволяє здійснити ряд катодних процесів в електролізерах без діафрагми.

2.8. Характеристика вихідних речовин

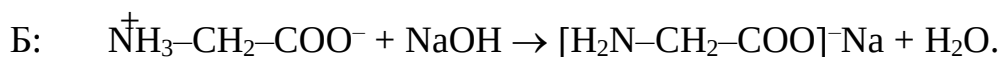
Гліцин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (Gly) (х.ч.)

(α -аміноацетатна (-оцтова) кислота, аміноетанова кислота, глікокол)

$M = 74,5$ г/моль; $T_{\text{пл}} = 565$ К

Кристали амінокислоти – білий порошок; речовина нелетка, добре розчинна у воді, нерозчинна в спирті, ефірі та у більшості інших органічних розчинниках; є оптично неактивною.

Ця кислота належить до групи моноаміномонокарбонових кислот, замінна, протоногенна. Водні розчини майже нейтральні ($\text{pH}=6,8$). При розчиненні у воді утворюється внутрішня сіль $^+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, яка є продуктом внутрішньомолекулярної взаємодії вільної аміногрупи ($-\text{NH}_2$), яка володіє властивостями основи, з кислотним карбоксилем ($-\text{COOH}$). Маючи в молекулі одночасно основну і кислотну групи, гліцин у водних розчинах веде себе як типова амфотерна сполука. У кислих розчинах він проявляє основні властивості (А), у лужних – кислотні (Б), даючи відповідно дві групи солей [104]:



Аспарагінова кислота(Asp)(х.ч.)

($\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (аміноянтарна кислота))

$M = 133,12$ г/моль; $T_{\text{пл}} = 543$ К

Це гігроскопічні кристали білого кольору, які розчинні в гарячій воді, розбавленій хлоридній кислоті; порівняно малорозчинна у холодній воді, нерозчинна в етанолі, диетиловому ефірі, бензені.

Аспарагінова кислота належить до кислих амінокислот, її можна визначити, наприклад, за її здатністю утворювати в спирті нерозчинні солі кальцію та барію [105]. Вона сприяє перетворенню вуглеводів у глюкозу і

накопиченню глікогену. Аспарагінова кислота також слугує донором NH_3 в циклі сечовини, який протікає в печінці; також вона є реагентом в процесах синтезу азотистих основ нуклеїнових кислот, переамінування амінокислот [105].

Метіонін (х.ч.) – Met, Met, M:

$(\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -аміно- γ -метилтіомасляна кислота))

$M = 149,15 \text{ г/моль}$; $T_{\text{пл}} = 556 \text{ К}$

Сіро-білий порошок, погано розчинний у холодній воді, добре розчиняється в гарячій воді; нерозчинний в ефірі; розчинність при 298 К – $33,5 \text{ г/дм}^3$, ізoeлектрична точка (pH) – 5,74. Уперше був виділений з казеїну у 1922 р. У організмі відіграє надзвичайно важливу роль як донор метильних груп для забезпечення процесів синтезу холіну, адреналіну; бере участь у процесах утворення цистеїну та інших біологічно активних речовин. У організмі людини і тварин не синтезується. Широко використовується у тваринництві для підвищення продуктивності [105].

Як фоновий електроліт у роботі використовували розчини натрій сульфату та літій перхлорату з молярною концентрацією $0,4 \text{ моль/дм}^3$, або розчин натрій хлориду з молярною концентрацією речовини еквівалента 1 моль/дм^3 , які готували за наважкою з кристалічної речовини.

Натрій сульфат Na_2SO_4 – це безбарвні кристали, стійкі на повітрі ($\rho = 2,698 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$); $T_{\text{пл}} = 1157 \text{ К}$, $T_{\text{кип}} = 1703 \text{ К}$. Переважно зберігається як кристалогідрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Має добру розчинність у воді, реакція розчину – нейтральна. Розчинність кристалічної безводної речовини за температури 293К у воді масою 100 г дорівнює 19,4 г. Молярна маса (M) натрій сульфату рівна 142 г/моль.

Натрій хлорид NaCl – білі кристали, сіль стійка на повітрі, добре розчиняється у воді: за температури 293К у воді масою 100 г розчиняється 26,54 г солі. Густина ($\rho = 2,165 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$). При нагріванні реактив

розтріскується і плавиться при $T_{\text{пл}} = 1074\text{K}$, $T_{\text{кип}} = 1740\text{K}$. Реакція розчину – нейтральна; сіль практично нерозчинна в етиловому і диетиловому ефірах. Молярна маса (М) натрій хлориду рівна 58,5 г/моль. При кристалізації з водних розчинів, які охолоджуються до 263К, випадають великі пластинчасті кристали гідрату $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

КС1- білі кристали, які добре розчиняються у воді. Молярна маса (М) натрій хлориду рівна 74,5 г/моль; Густина ($\rho = 1,99 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$); $T_{\text{пл}} = 1049\text{K}$; $T_{\text{кип}} = 1703\text{K}$. Добре розчинний в органічних розчинниках, нерозчинний в ацетоні.

Літій перхлорат LiClO_4 – кристали білого кольору, що розпливаються на повітрі; добре розчинний у воді, етиловому та метиловому спирті, ацетоні; молярна маса 106,5 г/моль, густина ($\rho = 2,430 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), $T_{\text{пл}} = 519,7\text{K}$.

Для хімічної очистки індикаторного платинового електроду користувались етиловим спиртом, хромовою сумішшю та концентрованою нітратною кислотою.

Хромова суміш – розчин калій дихромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрованій сульфатній кислоті (H_2SO_4). Має сильні окисні властивості.

Нітратна кислота HNO_3 (х.ч.) – це безбарвний водний розчин, добре змішується з водою. Зберігають нітратну кислоту у посудині з темного скла, щоб запобігти розкладанню денним світлом. Використовували концентрований розчин нітратної кислоти ($\rho = 1,513 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ при $T = 293\text{K}$, $w(\%)(\text{HNO}_3) = 64$); $T_{\text{пл}} = 231,4\text{K}$; $T_{\text{кип}} = 356\text{K}$; молярна маса (М) = 63,01 г/моль.

Етиловий спирт – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, безбарвна рідина ($\rho = 0,79 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $w(\%)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96$), змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. Має характерний спиртовий запах та пекучий смак; молярна маса (М) = 46 г/моль; $T_{\text{кип}} = 351,39\text{K}$.

Перед початком виконання хронопотенціометричних досліджень робочий стан полярографа перевіряли за характерною полярограмою водного розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини 1 моль/дм³.

Хлоридна кислота (HCl) – безбарвний водний розчин (за температури 288K $\rho=1,183 \cdot 10^3$ кг/м³, $w(\%)(\text{HCl})=36,23$). Кислота летка, концентрований розчин “димить” на повітрі. З водою кислота змішується у будь-яких співвідношеннях.

Вихідні розчини амінокислот концентрації (гліцину та метіоніну – 10^{-1}M , аспарагінової – $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) готували за наважкою, яку брали на аналітичних терезах. Робочі розчини досліджуваних речовин (10^{-1} - 10^{-5} моль/дм³) готували шляхом розбавлення вихідного розчином фону. Користувались свіжевиготовленими розчинами. Розчини готували на двічі перегнаній дистильованій воді.

2.9. Методика експерименту

Вольтамперометричні дослідження з електрохімічного окиснення досліджуваних амінокислот на вище згаданому електроді проводили за допомогою установки, принципова схема якої подана на рис.2.8. Дослідження проводили за допомогою потенціостата ПИ-50-1. Потенціодинамічні криві записувались за допомогою комп'ютера та спеціально розробленої комп'ютерної програми Science Plotter.

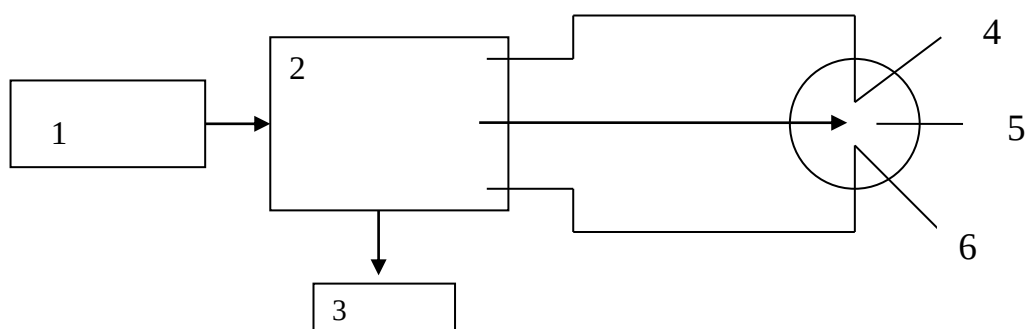


Рис. 2.8. Принципова схема вольтамперометричної установки:

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| 1 – програмактор ПР-8; | 4 – робочий електрод; |
| 2 – потенціостат ПИ-50-1; | 5 – електрод порівняння; |
| 3 – комп'ютер; | 6 – допоміжний електрод. |

Програма дає можливість реєструвати двоканальний (X та Y) електричний сигнал з потенціостату та експорту отриманих даних, як масив даних, в текстовий документ чи буфер обміну. Експортовані дані знаходяться у форматі: потенціал (В) та сила струму (мА). Для достовірності результатів потенціодинамічні криві в одних і тих же умовах знімалися нами не менше трьох разів.

Для проведення вольтамперометричних досліджень використовували трьохелектродну комірку. Розгортку потенціалу в бік більш позитивних значень задавали в межах 0-2,4В. Швидкість зміни потенціалу (V) становила 0,02-0,1В/с. У якості індикаторного електроду використовували платинову дротину з площиною $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. Як допоміжний електрод застосовували платиновану платинову пластинку з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Платинування проводили з метою збільшення поверхні допоміжного електроду, що давало змогу при накладанні струму поляризувати лише робочий електрод, площа якого в багато разів менше ніж допоміжного. Електродом порівняння слугував насичений аргент-хлоридний електрод. Досліди виконувались за відсутності примусового перемішування. Рівноважний потенціал визначали за допомогою цифрового вольтметра і записували дані лише тоді, коли вже не змінювалося в часі його значення.

Хімічна очистка поверхні індикаторного електроду для потенціометричних досліджень передбачала витримування електроду спочатку в хромовій суміші, а потім – в етиловому спирті. Усі дослідження проводили в інертному аргоновому середовищі, розчинений кисень з розчину видаляли, пропускаючи високочистий аргон впродовж 15 хвилин.

Електродна система для полярографічних вимірювань методом “зміна швидкості потенціала-потенціал $dE/dt, E$ ”.

Електрична схема змонтованої полярографічної установки описана в [76] і наведена на рис. 2.9.

У цій роботі застосували змінний синусоїдний струм від електромережі. Одержання перед експлуатацією полярографа характерної полярограми

$dE/dt, E$ 1 М розчину хлоридної кислоти використовували, як критерій належного робочого стану його [106].

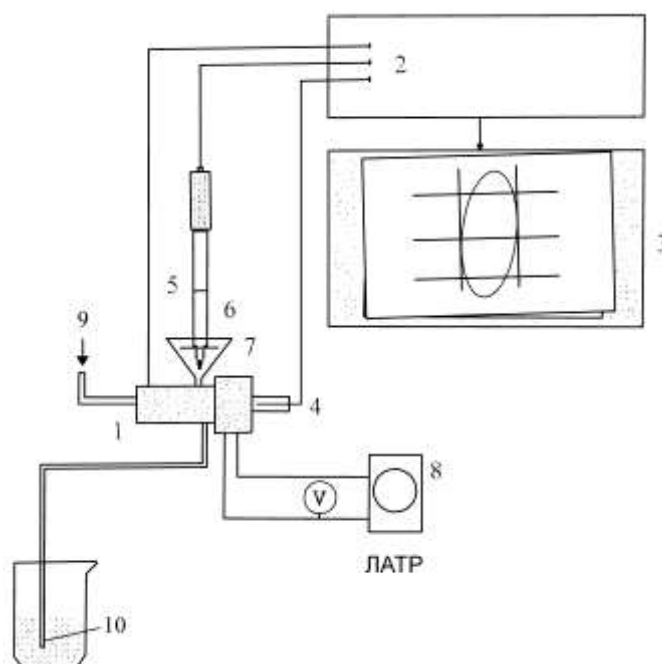


Рис. 2.9 Загальна схема полярографічної установки:

1 – комірка; 2 – полярограф; 3 – комп'ютер; 4 – індикаторний електрод; 5 – електрод порівняння; 6 – електролітичний контакт; 7 – нагрівач; 8 – лабораторний трансформатор; 9 – подача робочого розчину; 10 – відведення відпрацьованого розчину.

Максимально задана сила змінного струму, який проходить через комірку, має порядок 10^{-6} А [107]. Вдається підтримувати постійною густину струму на індикаторному платиновому мікроелектроді, використовуючи прийоми стабілізації стандартизації умов обробки електрода перед кожним дослідом [108].

У дослідженнях користувалися трьохелектродною електролітичною коміркою (рис. 2.10). Розчин електроліту міг бути як протічним, так і непротічним. Такий датчик теж був апробований [74]. Корпусом

електролітичної комірки є титановий циліндр, внутрішня поверхня якого одночасно служить і допоміжним електродом.

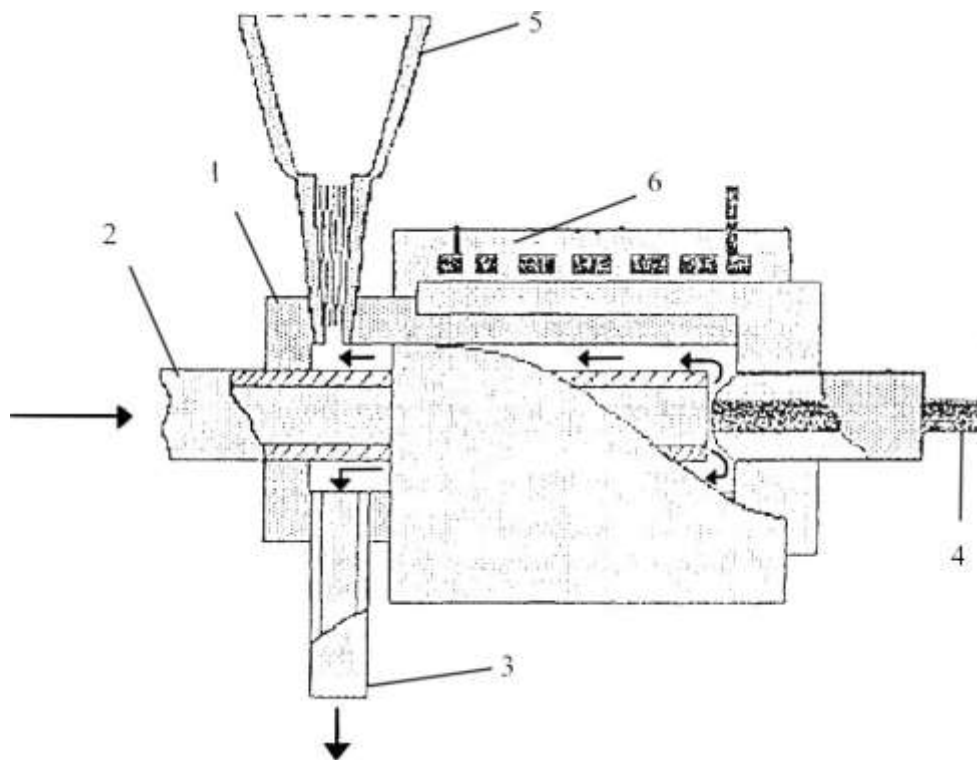


Рис. 2.10 Схема трьохелектродного датчика (комірки)

- 1 – корпус датчика;
- 2 – вхідна трубка для подачі розчину;
- 3 – вихідна трубка для зливання розчину;
- 4 – контакт індикаторного електрода;
- 5 – лійка для електрода порівняння;
- 6 – корпус нагрівного елемента.

Циліндр, виготовлений із стержня, вздовж і уперек якого просвердлено наскрізні отвори. У один із повздовжніх та в нижній з поперечних отворів вмонтовані з'єднувальні капілярні поліетиленові шланги, які забезпечували протікання через комірку досліджуваного розчину. Об'ємна швидкість протікання становить $\sim 0,25 \text{ см}^3/\text{хв}$. У разі необхідності заміни розчину в комірці протічність його прискорюється при використанні

відсмоктування, за допомогою звичайного медичного шприца, який під'єднується до поліетиленового шлангу. У верхній отвір вмонтована воронка для під'єднання електроду порівняння та мідний вивід для електричного контакту з допоміжним титановим електродом. У ролі електроду порівняння використали насичений аргент-хлоридний. На край другого з повздовжніх отворів титанового циліндра вмонтували ущільнюючу з'єднувальну прокладку, яка виготовлена із силіконової гуми. У цей отвір кріпиться індикаторний електрод.

Індикаторний платиновий мікроелектрод виготовляли із платинової дротини діаметром 0,3 мм. Відрізок довжиною біля 5 мм вплавляли в капілярну скляну трубку діаметром 3 – 4 мм і торець дротини шліфували дрібним наждачним папером; площа мікроелектроду становила $7,06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$.

При проходженні через електродну систему синусоїдного струму форма напруги залежить від процесів на електроді. Оскільки в електричне коло підключено великий опір, то зміна опору комірки не впливає на форму синусоїди струму. Вибір початкових напрямку зміни, величини потенціалу $E_{\text{поч}}$ поляризації індикаторного електроду та розгортки потенціалу (РП) не випадковий. Він обумовлений прагненням створити оптимальні умови для протікання очікуваної електродної реакції, щоб одержати характерну і відтворювану полярограму розчину досліджуваної речовини. Застосовували і початкову катодну, і початкову анодну поляризацію електрода. Робочий діапазон потенціалів поляризації індикаторного платинового мікроелектрода для розчинів фону гліцину та аспарагінової кислоти на фоні становив 0,3÷1,7 В, а розгортку потенціалу завжди задавали 1,0 В.

Критерієм достатньої очистки поверхні індикаторного електрода було одержання в кожному досліді характерної полярограми фону в “подвійношаровій” області поляризації електрода.

У методах вольтамперометрії електричний сигнал формують процеси на поверхні електроду і їх протікання, як правило, залежить від стану цієї поверхні. Останній визначається природою матеріалу електрода, його

індиферентністю, наявністю механічних неоднорідностей [90]. На сьогодні, підбираються шляхи застосувати для дослідження стану поверхні різноманітні спектроскопічні методи [109]. Але й ця потужна техніка часто виявляється безсилою дати інформацію, яку можна було б використати для вибору способу підготовки електрода перед кожною деполяризацією. Це обумовлено тим, що неможливо прогнозувати поведінку електрода під напругою в електроліті, де проявляються ефекти подвійного електричного шару, спостерігається утворення адсорбційних і фазових, зокрема, пасивуючих плівок.

Вилучення електрода з електроліту докорінно змінює його поверхню. Тому проблема дослідження зміни поверхні електрода в процесі його експлуатації обумовлює навіть неможливість або частіше не відтворюваність відповідних вимірів. Поверхня індиферентного електрода може бути не індиферентною по відношенню до процесу, який відбувається на ньому: електрод взаємодіє, наприклад, з продуктами, які виділяється чи утворюються на його поверхні. Труднощі застосування електродів із благородних металів та їх сплавів обумовлені, зокрема, утворенням оксидних шарів при їх анодній поляризації.

Найпоширеніша регенерація електродної поверхні електрохімічними методами. Вона часто полягає в короткотривалій поляризації електрода при потенціалі виділення водню. Пропонують також після стадії вимірювання, витримувати електрод при потенціалі, який забезпечує повне розчинення з поверхні електрода можливих пасивуючих речовин. Регенерували поверхню індикаторного електрода час від часу механічно, використовуючи дрібнозернистий наждачний папір перед кожним дослідом, хімічно і електрохімічно. Хімічна очистка полягала у витримуванні електрода спочатку в етиловому спирті, а потім у гарячій нітратній кислоті (1:1). Електрохімічна очистка проводилася після хімічної і полягала в поляризації електрода впродовж 3–5 хв за умов одержання полярограм фону, бо в цьому методі має місце так звана “скважність” між напівперіодами струму, що проходять через комірку. Цим і забезпечується до певної міри автоматична очистка електрода.

Стандартизували індикаторний мікроелектрод за фоновим електролітом. З цією метою в підбраному інтервалі зміни потенціалу поляризації електрода одержували від досліду до досліду стабільну відтворювану полярограму фону. При комп'ютерній реєстрації полярограм $I_{\max}$ вимірюється автоматично.

2.10. Методика одержання полярограм $dE/dt, E$ для розчинів гліцину та аспарагінової кислоти

У цій роботі результати експерименту подані спроектованими з монітора комп'ютера копіями полярограм. Полярограми зображені так, що вище вісі потенціалів розташовано анодну, нижче вісі — катодну їх частини.

Запис полярограм з комп'ютерною обробкою електродного сигналу здійснюється в такий спосіб, що аналітичний сигнал з електродної системи поступає на аналого-цифровий перетворювач і на екрані монітору з'являється зображення полярограми, яка є сумою координатних точок. Полярограма записується на жорсткий диск. Зафіксовані на жорсткому диску точки є макетом майбутнього графічного рисунка, що користувачем сприймається краще, бо прийнято судити про електродний процес за формою та параметрами полярограм. Для переведення зафіксованих координатних точок у графічний рисунок використовують функцію експорту рисунку з однієї комп'ютерної програми (Oscilloscope monitor) до іншої (Word).

Про особливості електрохімічної поведінки речовини у вольтамперометричних методах роблять висновки, порівнюючи одержані за однакових умов поляризації поляризаційні криві для фону та розчину досліджуваної речовини на цьому фоні. У методі хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом таке порівняння дозволяє вбачати адсорбційні ефекти для деполаризатора або які супроводжують процеси розряду [72]. Тому рівень відтворюваності полярограм має практично вирішальне значення. Це, в першу чергу, стосується того випадку, коли на полярограмах досліджуваної речовини відсутні зубці та западини, а різниця

між полярограмами фону й досліджуваного розчину відбивається на величині $I_{\max,a}$, $I_{\max,k}$, $E_{\max,a}$, $E_{\max,k}$.

Наші дослідження показали (розділ 3.2), що належна відтворюваність полярограм dE/dt , E досягається, якщо полярограмі досліджуваного розчину передують відтворювані, по-перше, полярограми для розчину фону за умов поляризації електрода в „подвійношаровій області” потенціалів [103], тобто коли метал електрода оточений лише розчинником та йонами електроліту, по-друге, полярограми для стандартного розчину чи розчину фону за тих же умов поляризації електрода, що й для досліджуваного розчину. Відтворення першої полярограми вважали достатнім, якщо відтворюється їх геометрична форма і потенціал $I_{\max,a}$, $I_{\max,k}$. Відтворення цієї полярограми, одержаних при поляризації електрода в „подвійношаровій області”, на нашу думку, може свідчити про належну очистку поверхні електрода. Відтворення другої полярограми полягає, якнайповніший збіг полярограм при накладанні їх зображень на моніторі. Результатом відтворення вважали величину поверхні мікроелектрода. Запис полярограм фону, про які щойно згадувалося, після одержання полярограми розчину деполаризатора, дозволяє бачити міру змін і в природі, і у величині поверхні електрода.

Належну відтворюваність полярограм фону, перед кожним дослідом досягали багаторазовим застосуванням, хімічної та електрохімічної способів очисток електрода, кратність і тривалість яких перед кожним вимірюванням часто буває різною. Час стабілізації полярограм становив 5 хвилин.

При застосуванні щойно описаної методики стандартизації електрода відхилення параметрів полярограм розчину гліцину та аспарагінової кислоти, одержаних в даній роботі, не перевищувало 4–5% (табл. 3.3, 4.2).

У цілому при дослідженні розчину речовини в кожному досліді записується п'ять полярограм: 1) полярограма фону при поляризації електрода в „подвійношаровій області” потенціалів; 2) полярограма фону за тих же умов поляризації електрода, що й досліджуваного розчину; 3) полярограма досліджуваного розчину гліцину; 4) полярограма фону за тих же умов

поляризації електрода, що і в двох попередніх, 5) полярограма фону в „подвійношаровій області” поляризації електрода.

На рисунку 2.11 наведено один такий комплекс полярограм для одержання яких, використана розроблена нами методика стандартизації електрода за фоном.

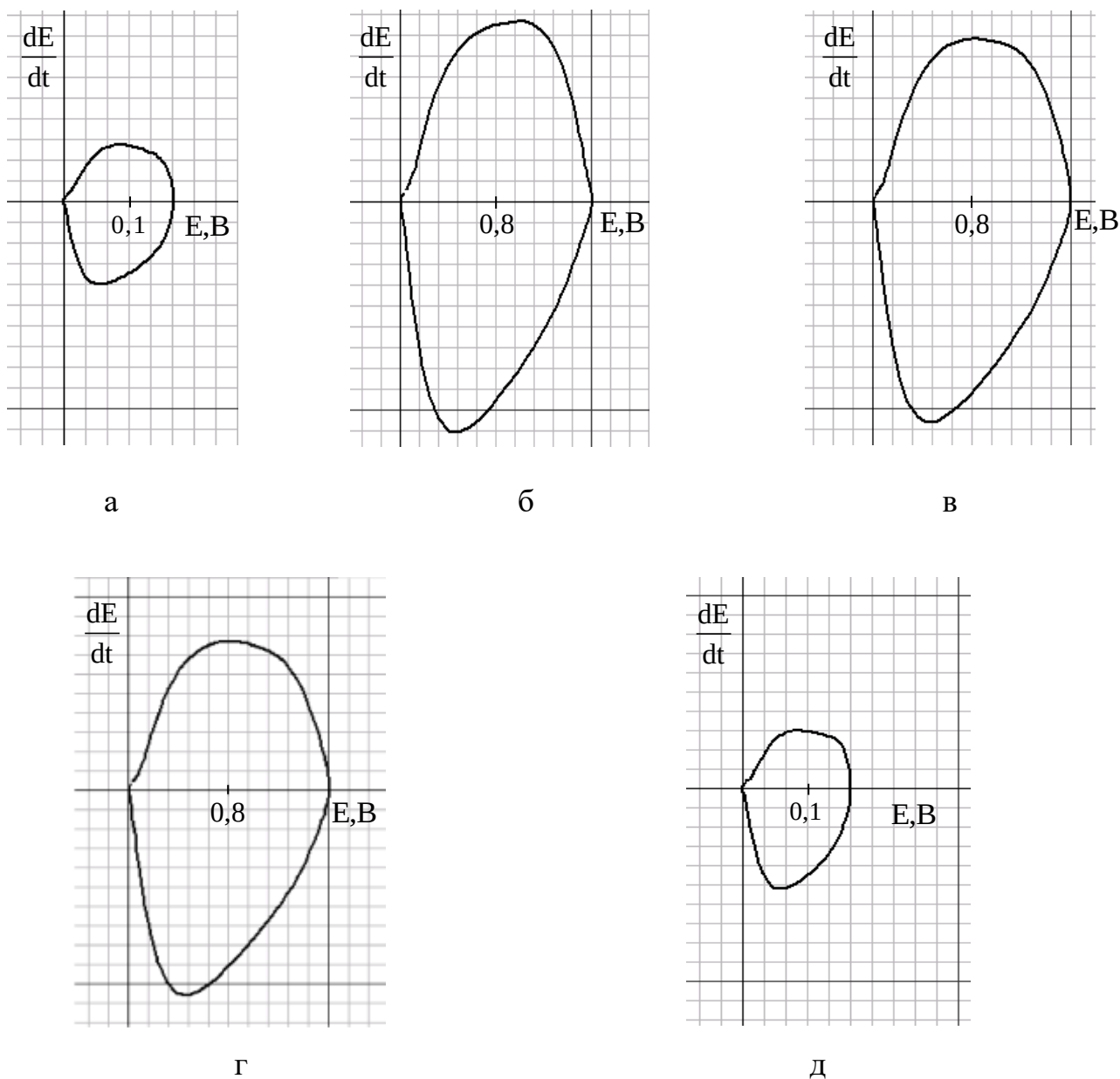


Рис. 2.11 Полярограми 1М розчину NaCl, $1 \cdot 10^{-4}$ М гліцину на фоні 1М обезкисненого розчину NaCl (анодна початкова поляризація, рН=12).

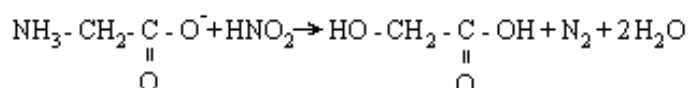
- а) 1М NaCl, $E_{\text{поч}} = -0,2\text{В}$, РП=0,5В; в) $1 \cdot 10^{-4}$ М гліцин, $E_{\text{поч}} = 0,3\text{В}$, П=1,0В;
 б) 1М NaCl, $E_{\text{поч}} = 0,3\text{В}$, РП=1,0В; г) 1М NaCl, $E_{\text{поч}} = 0,3\text{В}$, РП=1,0В;
 д) 1М NaCl, $E_{\text{поч}} = -0,2\text{В}$, РП=0,5В.

РОЗДІЛ 3

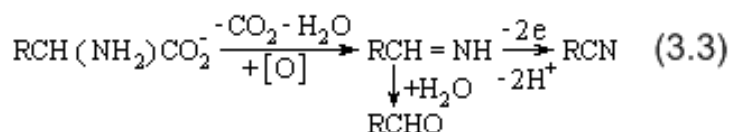
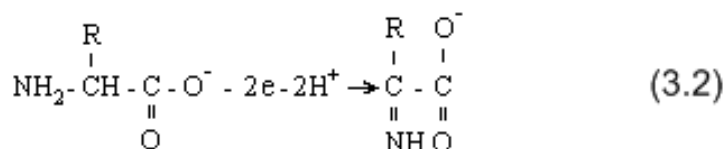
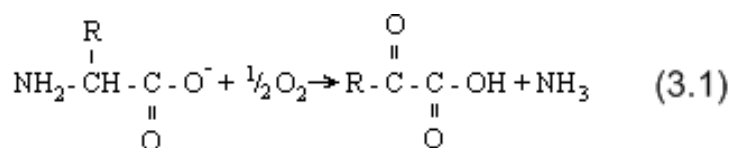
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ГЛІЦИНУ

3.1. Потенціодинамічні дослідження водних розчинів гліцину на фоні Na_2SO_4

Показано [5], що при дії на первинні амінокислоти нітритною кислотою виділяється азот, аміногрупа перетворюється на оксигрупу:



Електроокиснення амінокислот є набагато складнішим процесом. При електролізі лужного розчину на платиновому аноді виділяється кисень. У реакції електролітичного утворення кисню беруть участь чотири електрони: $4\text{OH}^- - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Процес утворення кисню може відбуватись за декількома електрохімічними стадіями [63], і при цьому можуть утворюватись O_2 , $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$, O^- , O_2^- – активні частинки. В залежності від природи електроду, механізму виділення кисню та значення рН розчину по-різному може проходити і окиснення амінокислот [3], а саме: або через утворені активні частинки, або безпосередньо шляхом віддачі молекулами кислоти електронів електроду (з утворенням нітрилів, альдегідів, можливо інших сполук):



Інтерпретація механізму процесів окиснення органічних речовин ускладнюється тим, що супутнім є утворення на поверхні платинового електрода фазових оксидів. Схиляються до думки [65], що на платиновому електроді при його окисненні хімічно адсорбованим киснем, чи киснем, що виділяється при розкладі води, утворюється в основному моношар PtO. Якщо відбувається процес окиснення сполуки при потенціалах, вищих за потенціали виділення кисню (0,7-0,8В), то цей процес відбувається на оксиді платини. Інтенсивне виділення кисню з лужних розчинів при більш високих потенціалах (рис. 3.1, крива1) може відбуватись за різними варіантами механізмів реакцій [63].

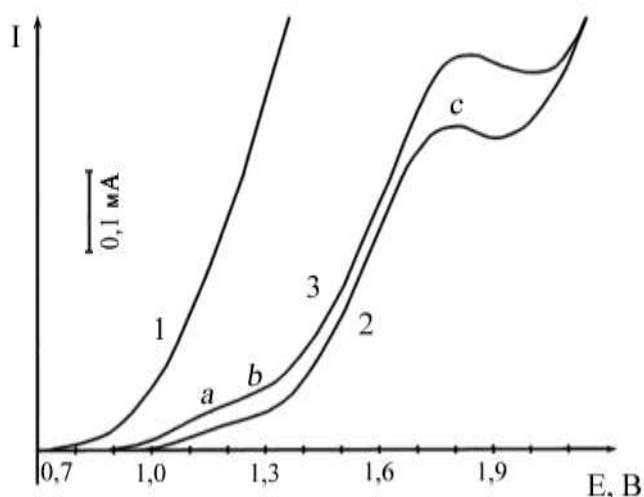


Рис. 3.1 Анодні вольтамперні криві, отримані на Pt-електроді

(pH=12,7, T=295 K):

1. 0,5 М розчин Na_2SO_4 ($V=10^{-2}$ В/с);
2. 0,1 М розчин гліцину на фоні 0,5 М Na_2SO_4 ($V=10^{-2}$ В/с);
3. 0,1 М розчин гліцину на фоні 0,5 М Na_2SO_4 ($V=2 \cdot 10^{-2}$ В/с).

Нами для досліджень взято найпростішу із амінокислот – амінооцтову (гліцин). R-група цієї кислоти є атомом гідрогену, який занадто малий, щоб компенсувати сильну полярність α – аміногрупи і α – карбоксильної групи.

Наявність у розчині гліцину веде до того, що вигляд вольтамперометричної кривої фона ($0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$) змінюється (рис. 3.1, криві 2,3). Початок кривих фона і отриманих за наявності гліцину за формою подібні, але присутність амінокислоти зміщує криві в бік більш позитивних значень потенціалів. Це означає, що зростає перенапряга розряду фона. Такі зміни, в першу чергу, мабуть, пов'язані з адсорбцією негативно заряджених йонів амінооцтової кислоти на позитивно зарядженій поверхні електрода. Гальмування електродного процесу адсорбованою речовиною і електрохімічна пасивність деполяризатора в адсорбованому стані можуть бути обумовлені відповідною орієнтацією молекул. Взаємне притягання адсорбованих частинок, що характерне для органічних молекул, сприяє повному заповненню поверхні електрода суцільною плівкою адсорбованої речовини, в межах якої переорієнтація молекул стає практично неможливою.

Плівка сповільнює підхід груп OH^- та молекул деполяризатора з об'єму розчину до поверхні електрода. З ростом анодного потенціалу електрода адсорбційна здатність, а відповідно, і суцільність плівки збільшуються і потенціал досягає такого значення, при якому адсорбовані молекули починають окиснюватись. Подібні міркування погоджуються з перегинами на кривих (рис. 3.1, криві 2,3, ділянка а-б), які вказують на певні зміни в подвійному електричному шарі. Подальше зміщення потенціалу електрода в бік більш позитивних значень викликає різке зростання сили струму, що в першу чергу, мабуть, пов'язано з розрядом молекул амінокислоти. Підтвердженням цього є досягнення екстремального значення струму (точка с), а після деякого спаду сили струму протікає розряд, в основному фона.

Інтенсивність електрохімічного процесу в присутності гліцину в значній мірі залежить від швидкості накладання потенціалу на робочий електрод (рис. 3.1, криві 2-3, рис. 3.2).

Потенціал піка струму при збільшенні швидкості накладання потенціалу дещо зміщується в бік більш позитивних значень. Такі зміни можна пояснити, виходячи з перебігу процесів окиснення в першу чергу

молекул гліцину за однією або сукупністю двох а то й трьох вищевказаних схем.

Не виключено, що поряд з цим, відбувається електрохімічне виділення кисню за тією чи іншою схемою [63].

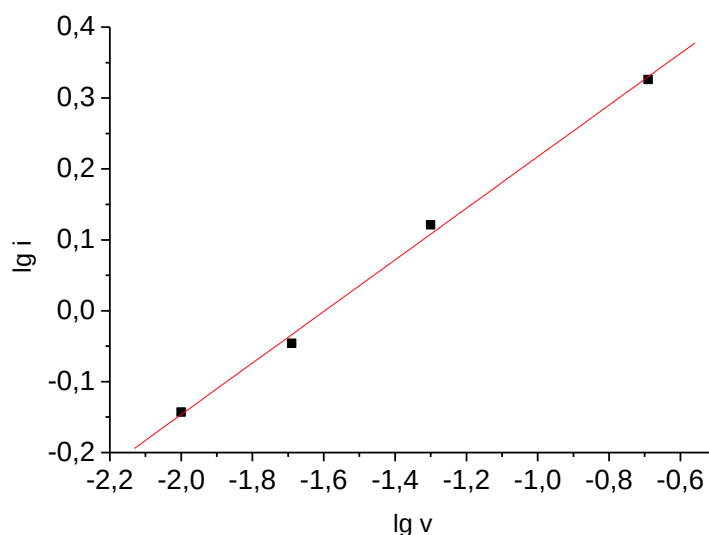


Рис. 3.2 Логарифмічна залежність густини струму електроокиснення гліцину від швидкості зміни потенціалу для 0,1М розчину гліцину на фоні 0,5М Na_2SO_4 ($\text{pH}=12$, $T - 293\text{K}$).

Отже, на підставі проведених вольтамперометричних досліджень встановили, що процес електроокиснення гліцину протікає необоротно (діагностичний критерій необоротності $X_c=0.32$, $X_v=0.35$, додаток А, табл. А.3.1-А.3.2.). Розряд амінокислоти відбувається при потенціалі 1,7В. За експериментальними даними проведено статистичну обробку кривих (додаток А, рис. А.3.1), за даними яких розраховані різні кінетичні параметри електроокиснення гліцину (додаток А, табл. А.3.3). Розраховано кількість електронів, які беруть участь в окисно-відновному процесі (додаток А, табл. А.3.4, рис. А.3.2), коефіцієнт дифузії ($D=3,24 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$), константу швидкості електрохімічного процесу ($K=2,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$).

Відомо, що в загальному швидкість хімічної реакції, в тому числі й електрохімічної, з підвищенням температури зростає. Залежність густини струму від оберненого значення температури може бути виражена рівнянням $\lg i = B - A/T$ подібним за змістом до рівняння Арреніуса [64]. На рис. 3.3 подана напівлогарифмічна залежність густини струму перегинів електроокиснення гліцину за різних температур.

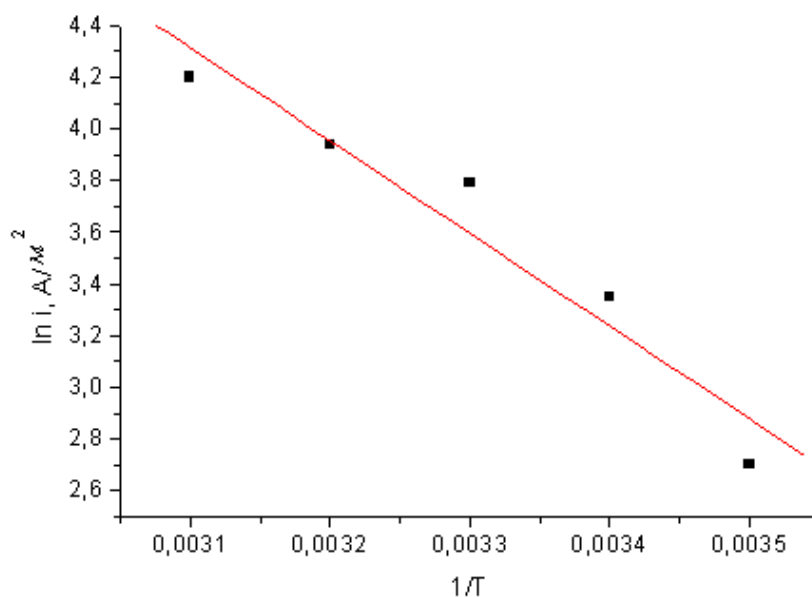


Рис. 3.3 Залежність $\ln i$ від $1/T$ для реакцій електроокиснення гліцину в 0,1 М розчині (pH-12, V -0,2 В/с, фон - 0,5 М розчин Na_2SO_4).

У випадку простих реакцій, що протікають без утворення проміжних продуктів, зміна температури призводить до деякої зміни виходу продукту за струмом. Якщо можливі паралельні шляхи протікання електрохімічного процесу, то вплив температури веде до зміни частки струму, що припадають на окремі стадії. Часом досить невеликі зміни температури можуть повністю змінити напрямок процесу. Енергію активації можна визначити за тангенсом кута нахилу прямої, отриманої в координатах $\ln i - 1/T$.

Значення максимальної густини сили струму знайшли за перегинами на вольтамперних кривих, враховуючи, що 1 см відповідає 0,1 мА, площа індикаторного електрода рівна $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. Результати обчислення подано в таблиці 3.1- 3.2.

Таблиця 3.1

Значення густин струму за висотами перегинів вольтамперної кривої
0,1М розчину гліцину на фоні 0,5М розчину Na₂SO₄

Висота перегину (h), см	Сила струму (I), мА	Густина струму (i), А/м ²
2,10	0,21	15,00
4,00	0,40	28,57
6,20	0,62	44,28
7,20	0,72	51,42
9,30	0,93	66,43

Таблиця 3.2

Інтервал обраної температури та логарифмічне значення
експериментально визначеної густини струму для 0,1М розчину гліцину

№ п/п	T, К	1/T·10 ³	ln i
1	283	3,5336	2,70
2	293	3,4130	3,35
3	303	3,3000	3,79
4	313	3,1949	3,94
5	323	3,0960	4,20

Розраховуєм енергію активації E:

$$-\frac{E}{R} = -\operatorname{tg} \alpha = -3590 [110] ; E = \operatorname{tg} \alpha \cdot R = 3590 \cdot 8,314 = 29,85 \text{ кДж/моль.}$$

Відомо [64], що якщо значення енергії активації знаходиться в межах 13–21 кДж/моль, то це вказує на хімічну природу поляризації. Вище розраховане значення енергії активації може вказувати лише на те, що природа поляризації для досліджуваного процесу пов'язана із кінетикою дифузії.

3.2. Полярограми $dE/dt, E$ гліцину на фоні 1М розчину натрій хлориду та 0,5М розчину Na_2SO_4 в лужному середовищі

Нові інструментальні методи хімічного аналізу, що вважають чутливішими і точнішими [76] відносять до перспективних. В електроаналізі такими є, зокрема, електрохімічні, наприклад, вольтамперометричні. Наші дослідження показали, що в аналізі можуть бути використані і ті з вольтамперометричних методів, для яких недостатньо виявлені кінетичні закономірності. До таких методів, на нашу думку, можна віднести хронопотенціометрію з контрольованим змінним струмом. Дослідження водних розчинів гліцину переконує в тому [108], що більш доцільним для електроаналізу розчинів органічних речовин є ті електрохімічні методи, які дозволяють досліджувати як фарадеевські, так і нефарадеевські процеси.

Метою даного дослідження є, перш за все, пошук умов поляризації платиногового мікроелектроду для розчинів гліцину полярограми $dE/dt, E$ яких могли б використані для розробки методики аналізу.

Дослідили вплив на параметри полярограм $E_{поч}$ (0,3; 0,6В), концентрації гліцину в межах $5 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, інертності середовища (аргонове). Використали початкову анодну поляризацію з розгорткою потенціалу поляризації 1,0В, робочий інтервал поляризації становив 0,3÷1,3В. рН підлужених (NaOH) розчинів фону дорівнював 12,0. З метою стабілізації гідродинамічних умов біля поверхні електрода розчин протікав з швидкістю 0,25см³/хв.

На рисунку 3.4 наведено полярограми для необезкисненого розчину гліцину. Збільшення концентрації гліцину привело до зменшення I_{max} переважно за рахунок $I_{max,a}$.

Тенденція залежності від концентрації в аргоновому середовищі зберігається (рис. 3.5). Проте різниця у величині I_{max} для фону і досліджуваного розчину помітніша, тобто гліцин проявляється чіткіше. Як у випадку необезкисненого розчину, так і в аргоновому середовищі контури полярограм

досліджуваного розчину знаходяться всередині контурів фону. Проте, характерних зубців чи западин на полярограмах досліджуваних розчинів не спостерігається.

Зміщення інтервалу поляризації в область більш позитивних значень приводить до збільшення різниці $I_{\max}$ для фону і досліджуваного розчину (рис. 3.6).

Для розчинів з найбільшими із досліджуваних концентрацій 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ тенденція у зміні $I_{\max}$ змінюється, а саме у випадку необезкисненого розчину та в атмосфері аргону за умов поляризації електрода $E_{\text{поч}}=0.3\text{В}$. Хоча контури полярограм досліджуваного розчину знаходяться всередині контура полярограми, але різниця між ними менша. За умов поляризації електрода в області більш позитивних потенціалів контури полярограми досліджуваної речовини виходять за межі фону (рис. 3.7).

Як у випадку хлоридних розчинів, так і сульфатних розчинів контури фону виходять за межі контурів досліджуваного розчину, якщо концентрація гліцину не перевищує 10^{-2} моль/дм³. Проте різниця між величинами $I_{\max}$ значно більша (рис. 3.8). Крім того, для хлоридних розчинів форми полярограм фону і гліцину практично не змінюються. Тоді як форма полярограми гліцину на сульфатному фоні, особливо при порівняно високих концентраціях гліцину (10^{-2} моль/дм³), помітно відрізняється від форми полярограми фону. Зокрема, дуже зменшується інтервал потенціалів (від $0,6 \div 1,1\text{В}$ до $0,9 \div 1,0\text{В}$). На анодній стороні полярограми спостерігається гальмування швидкості зміни потенціалу (dE/dt). Можна помітити таку ж само тенденцію у зміні величини інтервала потенціалів гальмування dE/dt і на катодних сторонах полярограм.

Статистична обробка фонові полярограми та полярограми гліцину на фоні 1M розчину NaCl наведені в додатку А (табл. А.3.5- А.3.6).

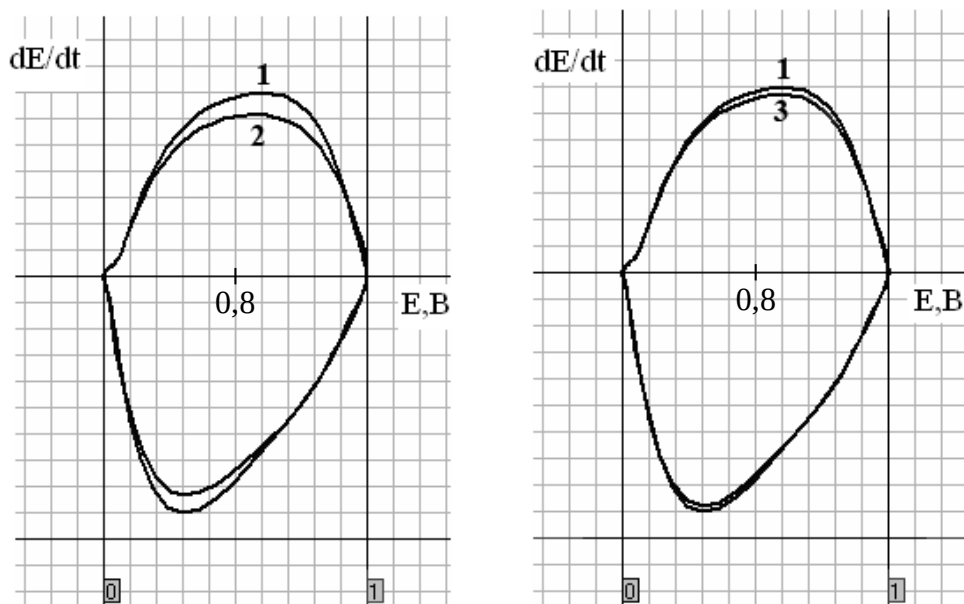


Рис. 3.4 Полярограми розчинів гліцину на фоні 1М розчину NaCl
(АП, $E_{\text{поч}} = 0,3\text{В}$, РП=1,0В, рН=12,0, розчин
необезкиснений):

1. фон; 2. 10^{-2}М гліцин; 3. 10^{-3}М гліцин

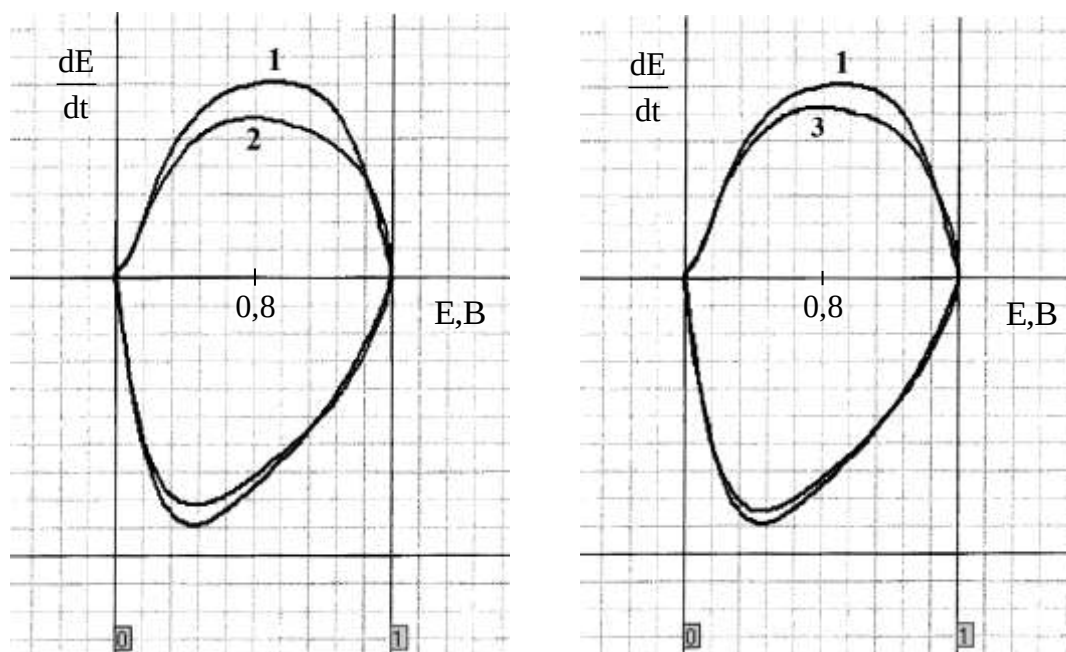


Рис. 3.5 Полярограми розчинів гліцину на фоні 1М розчину NaCl
(АП, $E_{\text{поч}} = 0,3\text{В}$, РП=1,0В, рН=12,0, аргонове середовище):

1. фон; 2. 10^{-2}М гліцин; 3. 10^{-3}М гліцин

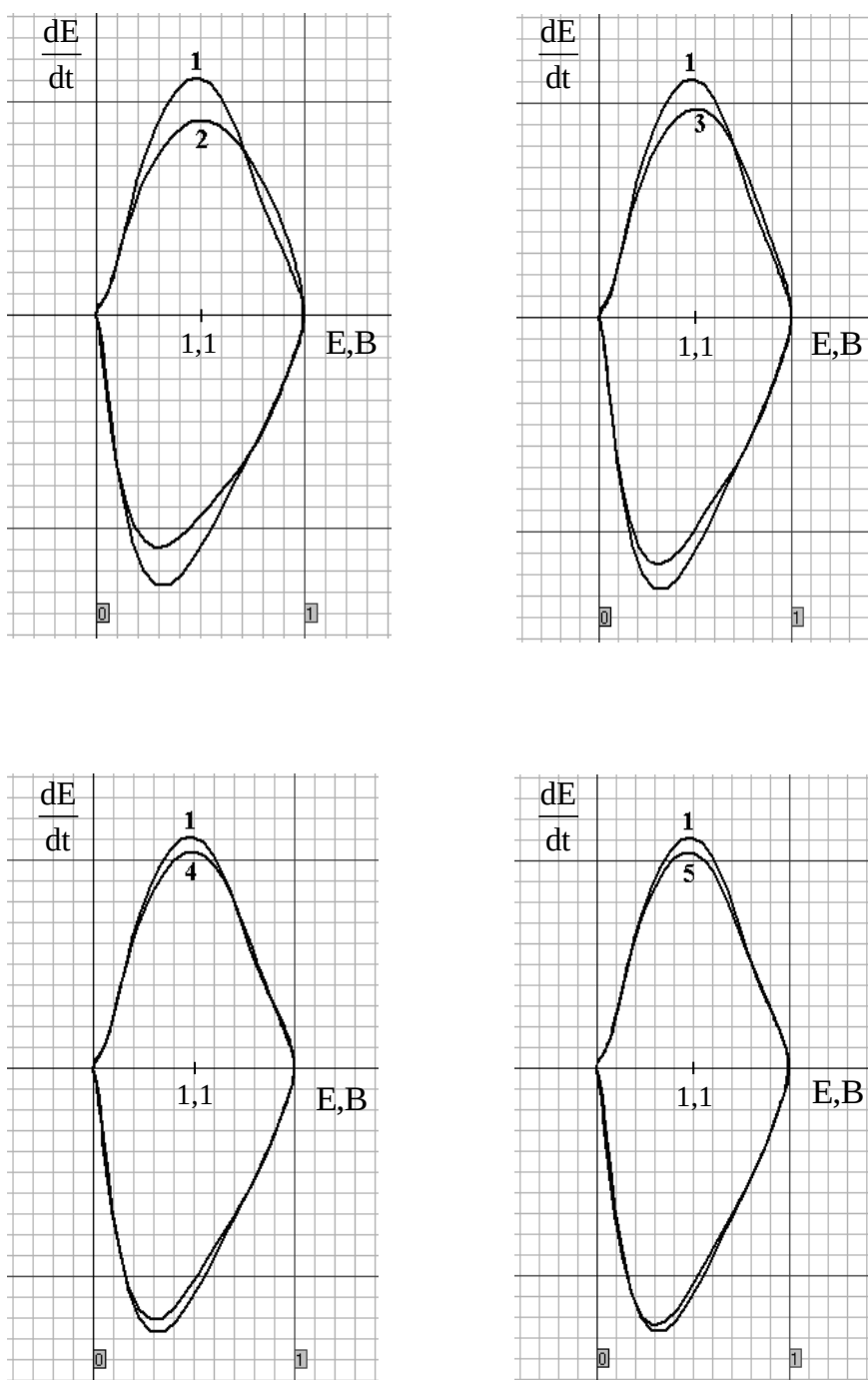


Рис. 3.6 Полярограми розчинів гліцину на фоні 1М розчину NaCl

(АП, $E_{\text{поч}} = 0,6V$, РП=1,0V, рН=12,0, аргонове середовище):

1. фон; 2. $10^{-2}M$; 3. $10^{-3}M$;

4. $10^{-4}M$; 5. $10^{-5}M$.

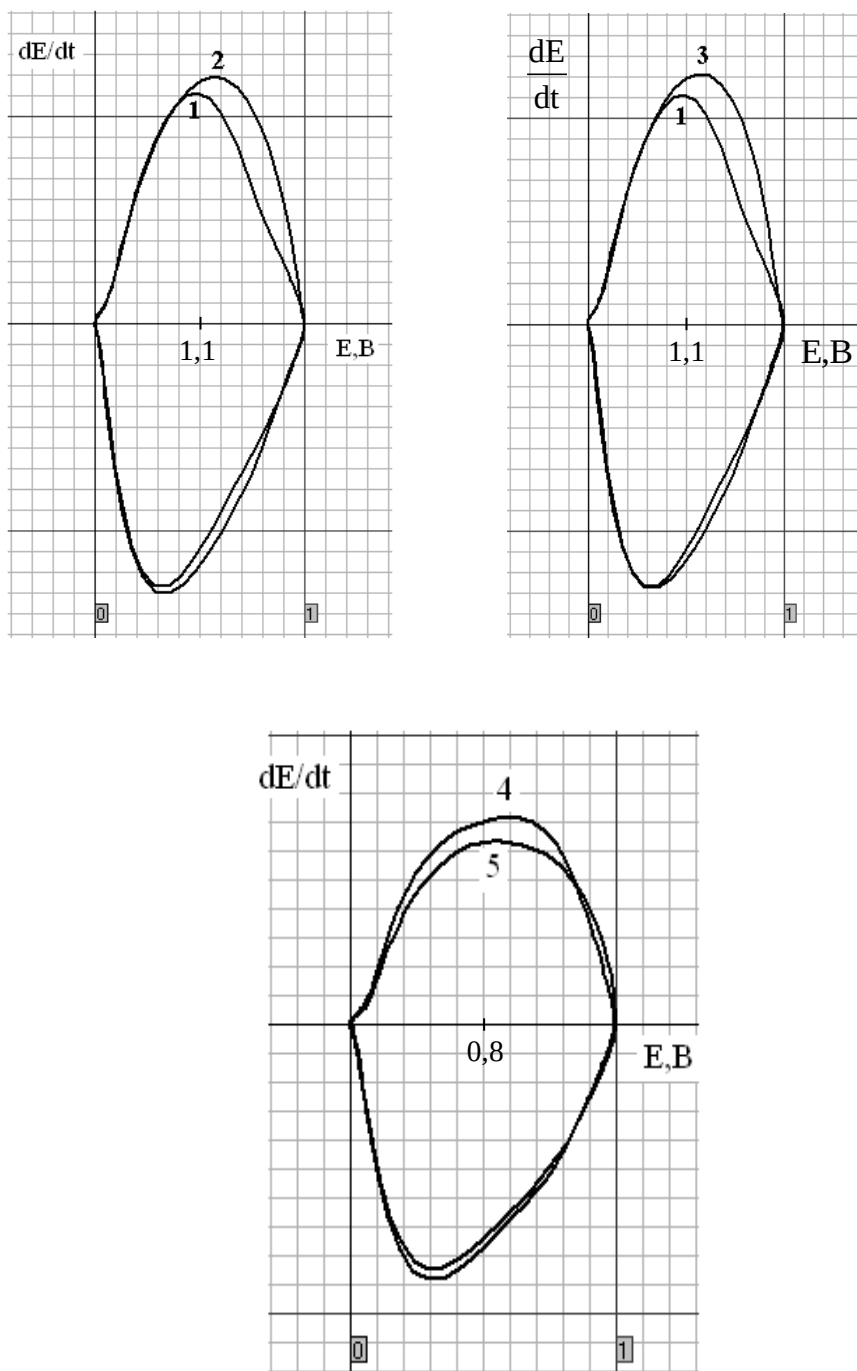


Рис. 3.7 Полярограми розчинів гліцину на фоні 1М розчину NaCl
(АП, РП=1,0В, рН=12,0):

1. фон; 2. $10^{-1}M$; 3. $5 \cdot 10^{-1}M$ при $E_{\text{поч}}=0,6В$;
4. фон; 5. $10^{-1}M$ при $E_{\text{поч}}=0,3В$.

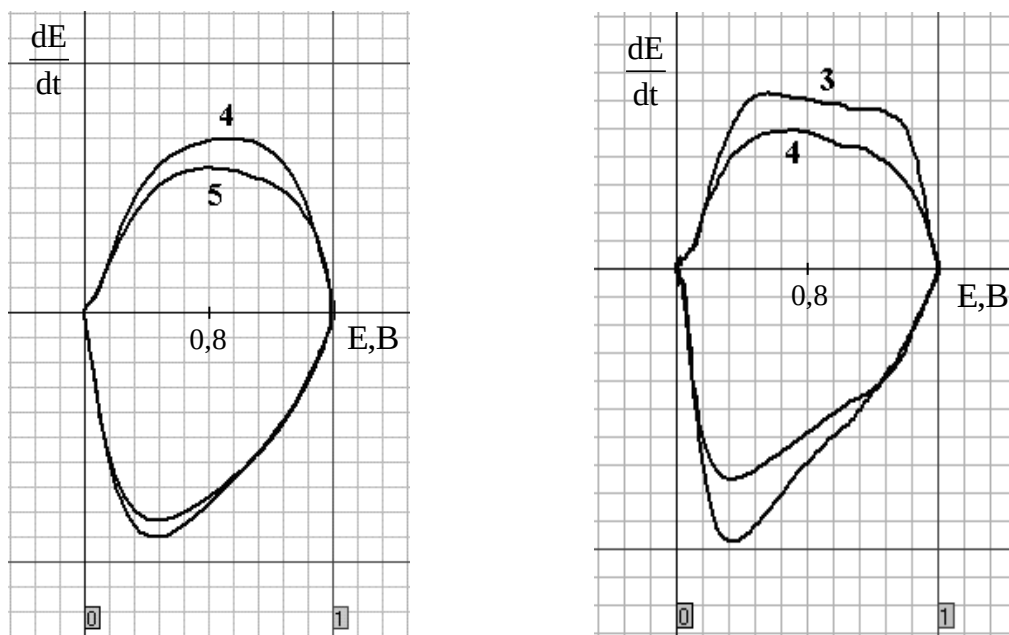


Рис. 3.8 Полярограми $10^{-2}M$ розчину гліцину ($pH=12$, $РП=1,0V$, $E_{поч}=0,3V$, необезкиснений розчин, протічний електроліт):

1. $1M NaCl$; 2. $10^{-2}M$ гліцин; 3. $0,5M Na_2SO_4$; 4. $10^{-2}M$;

Щодо виконаних полярографічних досліджень, то вони пов'язані з проблемою формування поверхні електрода, яка володіла б потрібними і відтворюваними властивостями.

Оскільки наше дослідження з використанням методу хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом, або що одне і теж – методу хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом [73], переслідує мету щодо вивчення можливостей методу для електроаналізу та вияснення питань кінетики електродного процесу, тому вирішили доцільним прослідкувати за електрохімічною поведінкою гліцину, оскільки електрохімія амінокислот досліджена недостатньо. Крім того, постійнострумовою вольтамперометрією на платиновому електроді нами була показана [111] необоротність процесу його розряду.

Амінокислоти в розчині в залежності від pH середовища можуть існувати в різних формах. Тому вартим уваги, на нашу думку, є дослідження

електрохімічної поведінки амінокислот в розчинах з різною величиною концентрації йонів Гідрогену.

Оскільки електрохімічний процес з участю органічних речовин, особливо на платиновому електроді, тісно пов'язаний з процесом адсорбції деполаризатора, для вивчення електрохімічної поведінки їх доцільно застосовувати методи, які дозволяли б досліджувати фарадеївські і нефарадеївські процеси. До таких методів якраз відносять хронопотенціометрію з контрольованим змінним струмом, який ми і застосовували в даному дослідженні.

Запропонували в техніці комп'ютерної реєстрації полярограм критерій такого рівня їх відтворюваності, щоб кількісні вимірювання були достатньо достовірними. Критерій вписується, до певної міри, в класичний підхід до одержання відтворюваних полярограм, який полягає у якомога повнішому їх накладанні, якщо вони одержані за однакових умов поляризації електрода. Проте, оскільки в хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом для інтерпретації полярограм досліджуваної речовини передбачено обов'язкове порівняння її з полярограмою фону, то, на нашу думку, для належного рівня відтворюваності експериментальних даних, потрібно, перш за все, подбати про якомога кращу відтворюваність полярограм фону перед одержанням полярограм досліджуваної речовини.

Умову відтворюваності полярограм фону вбачали у відтворюваності природи і величини поверхні платинового мікроелектрода, а отже величини густини синусоїдного струму, що протікає через електродну систему.

Той факт, що $\Delta I_{\max}$ для полярограм хлоридних розчинів значно менші, ніж для сульфатних, може вказувати на нижчу адсорбційну здатність SO_4^{2-} . Цей висновок був би однозначний, якщо б розчини досліджувались в аргоновому середовищі.

Як було сказано вище, згідно рівнянню $I_k = I_c + I_f = \text{const}$, де I_k – струм, що протікає через комірку, поява струму розряду деполаризатора (I_f – фарадеєвський струм) призводить до зменшення ємнісного струму (I_c). В

хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом I_c в 100-300 разів більший, ніж I_f . Так як $I_c = CdE/dt$, то відповідно зменшується dE/dt . Це зменшення виражається в появі зубців на $dE/dt-t$ і $dE/dt-E$ – полярограмах (рис. 2.6, II, IIIб). В області потенціалів, де речовина є адсорбованою на електроді, ємність зменшується, а похідна dE/dt збільшується і контури досліджуваного розчину виходять за межі фону.

Якщо контури фону виходять за межі контурів розчину, це означає, що dE/dt зменшується, а ємність збільшується, бо зменшується товщина ПЕШ. Це можна пояснити тільки специфічними змінами у ПЕШ, що пов'язано із механізмом електродного процесу.

Якщо концентрація деполяризатора велика, то це приведе до збільшення dE/dt , то при формуванні ПЕШ настає стабільність і надлишкова речовина, адсорбуючись на ПЕШ, приводить до зростання його товщини, тобто контури розчину виходять за межі контурів фону.

Добре помітний вплив величини потенціалу початкової анодної поляризації електрода на параметри полярограм гліцину, які наведені в таблиці 3.3. Електродний процес у кисневій області потенціалів для лужного розчину проявився у виході контурів полярограми гліцину за контури полярограми фону (табл. 3.3, рис. 3.7 - 3.8), що є підтвердженням думки про вплив виділення кисню на електроді на механізм електрохімічної поведінки гліцину. Порівняння змін у формі полярограм, величини параметра $\Delta I_{\max}$ для розчинів гліцину на хлоридному і сульфатному фонах (рис. 3.8) переконує, що до адсорбційного процесу на електроді йони фону не є інертними в загальноприйнятому сенсі цього поняття. Що ж торкається кількісної оцінки впливу на зміну параметрів полярограм гліцину, одержаних з використанням сульфатного фону, концентрації гліцину, початкового потенціалу поляризації електрода, інертності середовища (рис. 3.4 - 3.8), то це потребує подальшого дослідження таких розчинів.

Умови поляризації			Параметри полярограм гліцину									
№ п/п	c(Гл)	E _п оч	I _{max}	I _{max,a}	I _{max,k}	±dl _{max}	±dl _{max,a}	±dl _{max,k}	E _{I_{max,a}}	E _{I_{max,k}}	±dE _{I_{max,a}}	±dE _{I_{max,k}}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	10 ⁻³	0,3	15,50	6,7	8,8	-0,50	-0,3	-0,2	0,88	0,61	-0,02	0
2	10 ⁻²	0,3	14,50	6,1	8,4	-1,50	-0,9	-0,6	0,90	0,60	0	0
3(Ar)	10 ⁻²	0,3	13,95	5,8	8,2	-2,05	-1,2	-0,8	0,80	0,60	-0,10	0
4(Ar)	10 ⁻³	0,3	14,75	6,2	8,5	-1,25	-0,8	-0,5	0,80	0,60	-0,10	0
5(Ar)	10 ⁻²	0,6	20,05	9,0	11,0	-3,75	-2,0	-1,8	1,10	0,90	-0,15	0
6(Ar)	10 ⁻³	0,6	21,25	9,8	11,4	-2,55	-1,2	-1,4	1,10	0,90	-0,08	0
7(Ar)	10 ⁻⁴	0,6	22,50	10,5	12,0	-1,30	-0,5	-0,8	1,00	0,90	-0,18	0
8(Ar)	10 ⁻⁵	0,6	22,80	10,4	12,4	-1,00	-0,6	-0,4	1,10	0,90	-0,08	0
9(Ar)	10 ⁻¹	0,6	24,90	11,9	13,0	+1,10	+0,9	+0,1	1,18	0,90	0	0
10(Ar)	5·10 ⁻¹	0,6	30,05	15,0	15,0	+4,00	+2,1	+2,1	1,18	0,95	0	+0,05
11(Ar)	10 ⁻¹	0,3	14,15	5,8	8,3	-1,85	-1,2	-0,7	0,80	0,60	-0,10	0
12	10 ⁻²	0,3	14,80	6,3	8,5	-1,20	-0,7	-0,5	0,85	0,60	-0,05	0
13	0,5Na₂SO₄	0,3	16,00	6,2	9,8				0,60	0,50		
14	10 ⁻²	0,3	12,40	5,0	7,4	-3,60	-1,2	-2,4	0,70	0,50	+0,10	0
15	1M NaCl	0,3	16,00	7,0	9,0				0,90	0,60		
16	1M NaCl	0,6	23,80	11,0	12,8				1,18	0,90		

Таблиця 3.3 Параметри полярограм водного розчину гліцину на фоні 1M NaCl (анодна поляризація, РП=1,0В, рН=12,0, протічний електроліт)

3.3. Вольтамперометричні дослідження водного розчину гліцину на фоні LiClO_4

З метою в'ясування впливу природи фонового електроліту на процес електроокиснення гліцину нами одержані вольтамперометричні криві цього процесу на фоні розчину LiClO_4 (рис. 3.9). Вольтамперометричні криві для електроокиснення гліцину на фоні LiClO_4 відрізняються від кривих, що отримані нами для гліцину на Na_2SO_4 тим, що перегини і максимуми на кривих I-E, які характеризують відповідні зміни в електрохімічному процесі, дещо зміщені в область менш позитивних потенціалів (рис. 3.9).

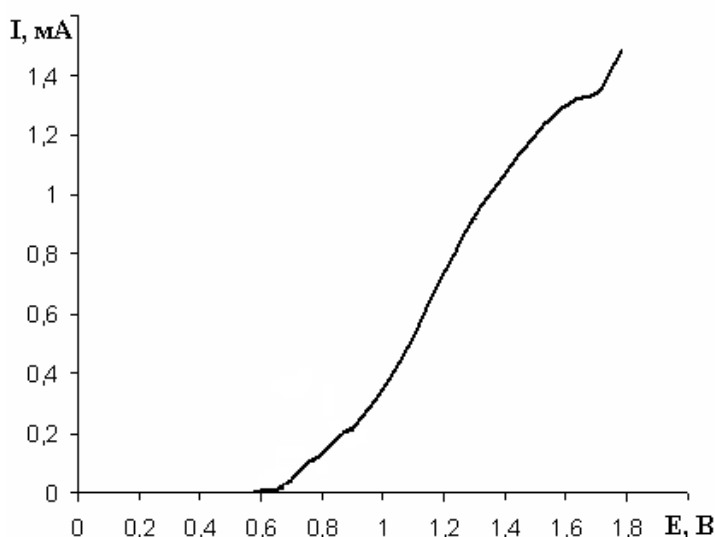


Рис. 3.9 Вольтамперометрична крива 0,1М розчину гліцину на фоні 0,4 М LiClO_4 ($\text{pH}=12$, $V=0,05$ В/с)

Вважається [112], що при $\text{pH} \leq 11$, внаслідок адсорбції аніонів молекул органічних речовин відбувається витіснення з поверхні електрода молекул води, що веде до гальмування їх розряду. При $\text{pH} \geq 11$ на електроді активно адсорбуються полярні йони OH^- , тому навіть при високих позитивних потенціалах аніони карбонових кислот не можуть їх витіснити. Проте присутність гліцину в лужному розчині майже повністю подавляє виділення кисню. Характер кривої вказує на складність електрохімічного окиснення гліцину. Процес електроокиснення розпочинається із подвійношарової області (перший перегин) з подальшим інтенсивним зростанням сили струму до

потенціалу 1,6В, після чого знову спостерігається один перегин. Про те, що саме вони, а не йони OH^- , розряджаються при таких потенціалах вказує зростання сили струму, визначених за перегинами на I-E кривих при збільшенні концентрації гліцину (рис. 3.10)

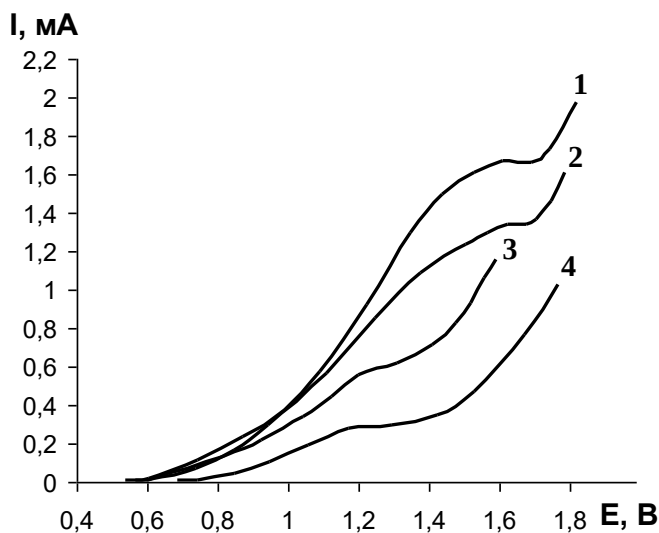


Рис. 3.10 Вольтамперометричні криві електроокиснення гліцину на фоні 0,4 М LiClO_4 в залежності від концентрації (рН=12, $V=0,05$ В/с)
1. 0,5М; 2. 0,1М ; 3. 0,01М; 4. 0,005М.

Швидкість розряду молекул гліцину на фоні LiClO_4 (рис. 3.11) залежить від швидкості зміни потенціалу електрода.

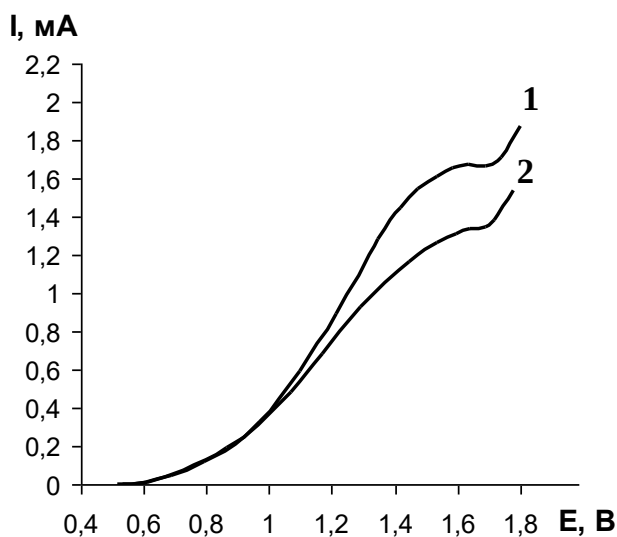


Рис. 3. 11 Вольтамперометричні криві 0.1М розчину електроокиснення гліцину від швидкості накладання на фоні 0,4 М LiClO_4 (рН=12)
1. $v = 0,1$ В/с; 2. $v = 0,05$ В/с.

Розраховані нами кутові коефіцієнти ($X_c=0.2$, $X_v=0.3$) мають лінійний характер (додаток А, табл. А.3.7-А.3.8) і вказують на необоротність електрохімічного процесу.

Аналогічним чином (розділ 3.1) для гліцину на 0,4М LiClO_4 розрахована енергія активації (рис. 3.12).

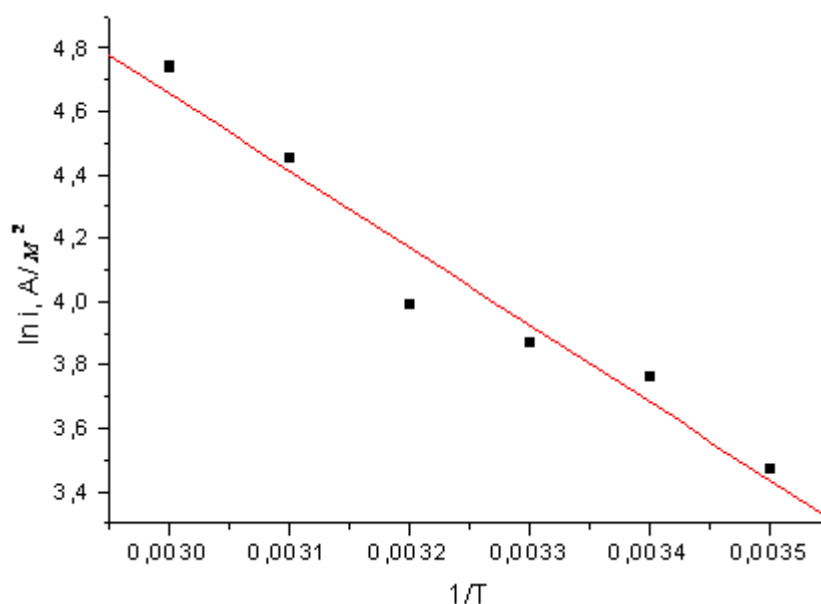


Рис. 3.12 Залежність $\ln i$ від $1/T$ для реакцій електроокиснення гліцину в 0,1 М розчині (рН-12, $V=0,2$ В/с, фон-0,4 М розчин LiClO_4).

Розраховуємо енергію активації E :

$$-\frac{E}{R} = -\operatorname{tg} \alpha = -2440; \quad E = \operatorname{tg} \alpha \cdot R = 2440 \cdot 8,314 = 20,3 \text{ кДж/моль.}$$

Проведені вольтамперометричні дослідження гліцину на фоні 0,4М LiClO_4 показали, що природа фону суттєво впливає на процес електроокиснення амінокислоти. Молекули гліцину розряджаються при менш позитивних потенціалах ($E=1,6$ В), про це свідчить розраховане нами більше значення константи швидкості електродного процесу ($K=1,86 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$) та менше значення енергії активації ($E_{\text{акт}} = 20,3 \text{ кДж/моль}$). За експериментальними даними для гліцину розрахований коефіцієнт дифузії ($D=5,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$) (додаток А).

3.4. Квантово-хімічний підхід до моделювання електрохімічного процесу окиснення гліцину

Механізм електрохімічної реакції з участю органічної речовини в цілому є сукупністю елементарних стадій перетворення вихідних речовин. Відомо, що електроокиснення амінокислот приводить до утворення нітрилів, альдегідів та деяких інших сполук з максимальним виходом речовин у лужному середовищі. Для розрахунків використали заряди на атомах, довжини зв'язків, енергії граничних молекулярних орбіталей, ентальпії утворення, значення повної енергії аніона амінооцтової кислоти та можливих продуктів його електроокиснення (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Квантово-хімічні розрахунки за методом РМ3 аніона амінооцтової кислоти та можливих продуктів процесу електроокиснення гліцину в лужному середовищі

	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COO}^-$	$[\text{NH}_2\text{—}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{—COO}]$	$\text{NH}_2\text{—CH}_2^+$	NH=CH_2
Повна енергія, кДж/моль	-101473,13	-101242,13	-32316,38	-31523,09
Ентальпія утворення, кДж/моль	-501,54	-270,95	726,28	88,09
ВЗМО, еВ	-4,1082	-3,2913	-19,4417	-10,0140

Величина повної енергії молекули корелює із значенням її ентальпії утворення, тому в даній роботі для характеристики реакційної здатності речовини використовувалась лише ентальпія утворення. Процес електрохімічного окиснення гліцину в лужному середовищі, як й інших амінокислот в цілому зводиться до відщеплення від молекули двох електронів з наступним декарбоксилюванням та утворенням відповідного альдегіду. Утворений імін гідролізує і перетворюється в альдегід RCHO [4, 113].

Вважається, що отримати інформацію про елементарні стадії такого електрохімічного процесу і допомагають квантово-хімічні розрахунки.

Молекула гліцину в лужному середовищі перебуває у вигляді аніона $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$. При проведенні розрахунків для аніона гліцину була використана наступна модель (рис. 3.13).

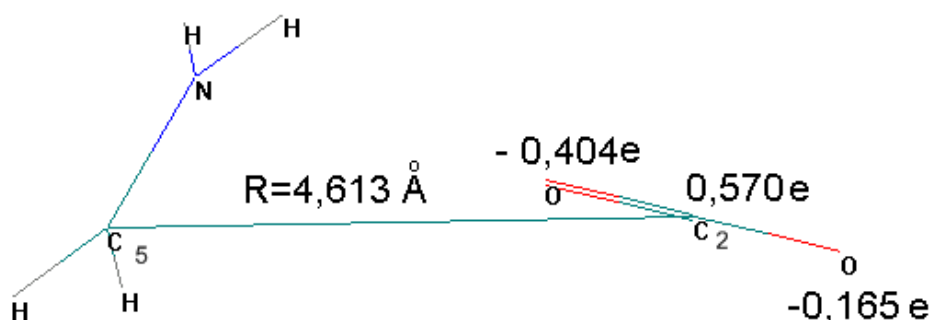
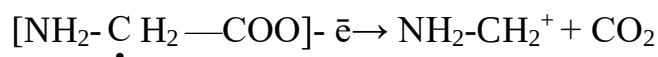


Рис. 3.13 Модель аніона гліцину

При дослідженні процесів окиснення в першу чергу розглядають основні характеристики ВЗМО, з якої відбувається відщеплення електронів. ВЗМО аніона гліцину, згідно розрахунку за методом РМЗ, є 15 молекулярна орбіталь (МО) з енергією $-4,1082 \text{ eV}$, яка є достатньо високою. ВЗМО орбіталі в даному випадку – це р-орбіталі від кожного атома Оксигену аніона амінооцтової кислоти. Таким чином, електронна густина ВЗМО зосереджена в основному на карбоксильній групі і природно, що процес окиснення відбувається за рахунок відщеплення двох електронів з утворенням карбон (IV) оксиду. Це підтверджується результатами розрахунків (рис. 3.13).

Квантово-хімічні розрахунки також дозволяють зробити висновок про те, що відщеплення електронів, зокрема, від аніона амінооцтової кислоти відбувається поетапно. При відщепленні першого електрона від аніона $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ утворюється своєрідний перехідний активний комплекс радикального типу $[\text{NH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-COO}]$. Довжина зв'язку між атомами Карбону ($\text{C}_2 - \text{C}_5$) в одержаному комплексі зросла від $1,39$ до $3,7 \text{ \AA}$. Проте даний комплекс є досить стійким, ентальпія утворення його – $-270,95 \text{ кДж/моль}$.

Оскільки він стійкий в газовій фазі, то, імовірно, буде до певної міри стійким і, перебуваючи на електроді в адсорбованому стані. Його дипольний момент 1,24D обумовлений головним чином поляризацією карбоксильної групи [114]. З адсорбованого поверхнею електрода перехідного активного комплексу відщеплюється другий електрон при більш позитивних значеннях потенціалу за наступною схемою



Довжина зв'язку між атомами Карбону ($\text{C}_2 - \text{C}_5$) при цьому зростає до 4,61 Å, комплекс руйнується (рис. 3.13)

Аналіз одержаної на платиновому електроді потенціодинамічної кривої (рис. 3.14) для водного розчину гліцину теж вказує на те, що процес окиснення проходить щонайменше в дві стадії, бо на кривій спостерігається відповідно два перегини. Перший перегин на кривій спостерігається при потенціалі 1,9В, другий – при потенціалі 2,0В по відношенню до потенціалу аргент-хлоридного електрода. Розряд фону відбувається при значно вищих потенціалах.

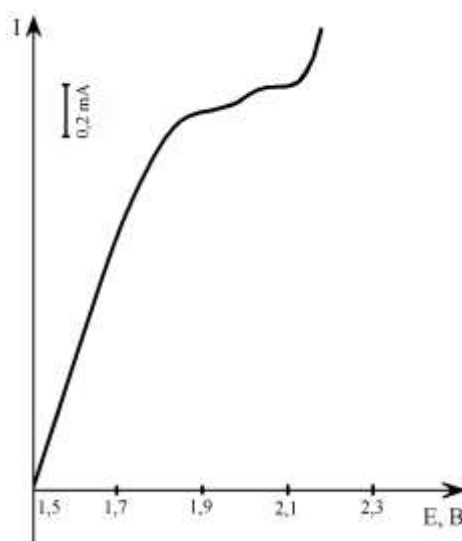
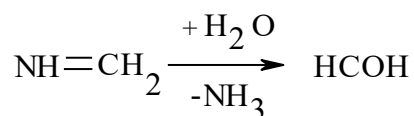
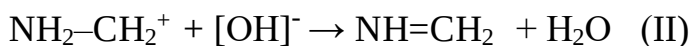


Рис. 3.14 Потенціодинамічна крива електроокиснення гліцину у водному розчині на Pt-електроді (рН=13, $V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с, $T=295\text{K}$, $c_{(\text{гліцину})}=10^{-1}\text{M}$, фон $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$)

Утворений карбокатион являє собою проміжну частинку, яка існує досить малий час. Він здатний десорбуватись з позитивно зарядженої поверхні електроду і переходити в приелектродний шар. НВМО карбокатиону має характер незв'язуючої орбіталі для зв'язку C–N. Карбокатион симетричний, етиленоподібний, нестійкий, так як має велике позитивне значення ентальпії утворення. Дипольний момент його незначний.

Утворений інтермедіат відразу вступає в подальшу взаємодію з утворенням стійких продуктів. За реакцією кислота Льюїса-основа [115] карбоксикатион вступає у взаємодію з частинкою, яка має електронну пару (до такої відносять групу OH⁻) з утворенням імінометилену. Утворена іміносполука гідролізує і перетворюється в мурашиний альдегід HCOH з виділенням амоніаку.



Згідно зробленого нами розрахунку для утвореного карбокатиону позитивний заряд зосереджений на групі NH₂. Тому OH⁻ буде орієнтуватись на групу NH₂, відщеплюючи від неї водень. Довжини зв'язків між атомами азоту і водню рівноцінні, заряди на атомах водню майже однакові, тому відщеплення можливе для кожного з них. Вирішальне значення має орієнтація частинок в розчині та процес гідратації. Швидкість цієї стадії має бути незначною, так як вона є достатньо ендотермічна. Тепловий ефект для неї, відповідно нашим розрахункам, складає 866,7 кДж/моль.

Отже, на підставі проведених квантово-хімічних розрахунків встановлено, що процес електрохімічного окиснення гліцину проходить постадійно за одноелектронним механізмом. Одержана закономірність добре корелює з електрохімічною поведінкою гліцину на платиновому електроді.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АСПАРАГІНОВОЇ КИСЛОТИ

4.1. Потенціодинамічні дослідження розчинів аспарагінової кислоти на фоні Na_2SO_4 та LiClO_4

При вивченні електрохімічних процесів з участю органічних сполук, в першу чергу, необхідно встановити послідовність протікання реакцій перенесення електронів і можливих хімічних реакцій на даному електроді в даному середовищі [115-116]. Для повного розуміння сутності процесу треба знати природу кожної хімічної реакції, також роль гомогенних окисно-відновних реакцій в об'ємі розчину та вплив адсорбційних явищ. Сказане вище свідчить про те, з якими труднощами пов'язане повне встановлення механізму електрохімічного процесу, а також пояснює причину того, чому більшість досліджень, які присвячені органічній електрохімії, обмежені лише частковим описанням механізму [118].

На потенціодинамічних кривих (рис. 4.1) отриманих на фоні Na_2SO_4 , спостерігається лише один перегин.

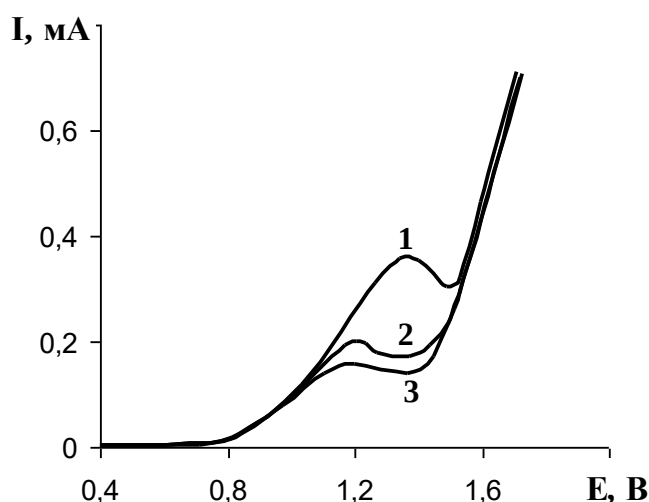


Рис. 4.1 Анодні вольтамперограми, отримані на Pt-електроді ($\text{pH} = 12$, $V = 2 \cdot 10^{-1} \text{В/с}$, $T = 295\text{K}$): 1. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,5 М Na_2SO_4 ; 2. 0,0005 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,5 М Na_2SO_4 ; 3. 0,00005 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,5 М Na_2SO_4 .

Якщо вести мову про невеликі концентрації аспарагінової кислоти ($5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М) (рис. 4.1, криві 1-3), то досліджувана речовина в інтервалі потенціалів розряду груп OH^- проявляється площадкою граничного струму. При підвищенні концентрації ($2 \cdot 10^{-2}$ М розчин аспарагінової кислоти) площадка граничного струму змінюється на максимум, який зміщений в область більш позитивних значень потенціалів. Такі зміни в першу чергу, мабуть, пов'язані з адсорбцією негативно заряджених йонів аспарагінової кислоти на позитивно зарядженій поверхні електрода. Зміщення потенціалів електроокиснення в розчинах з меншою концентрацією в сторону менш позитивних значень потенціалів пов'язано з процесом перекривання електроокиснення цієї кислоти і електроокиснення фону

На процес електроокиснення аспарагінової кислоти суттєво впливає швидкість накладання потенціалу (рис. 4.2). Розраховані кутові коефіцієнти ($X_c=0.5$, $X_v=0.2$), які вказують на необоротність електрохімічного процесу (додаток Б, табл. Б.4.1- Б.4.2) .

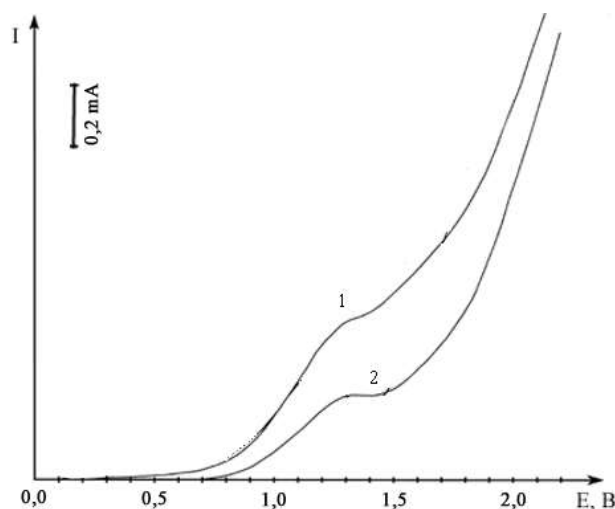


Рис. 4.2 Анодні вольтамперограми, отримані на Pt-електроді (pH=12, T=295 K): 1. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,5М Na_2SO_4 ($V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с); 2. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,5 Na_2SO_4 ($V=2 \cdot 10^{-2}$ В/с).

На рис. 4.3 подана напівлогарифмічна залежність густини струму перегинів електроокиснення аспарагінової кислоти. Розрахунок густини струму за висотами перегинів наведені в таблицях Б.4.3 – Б.4.4 (додаток Б).

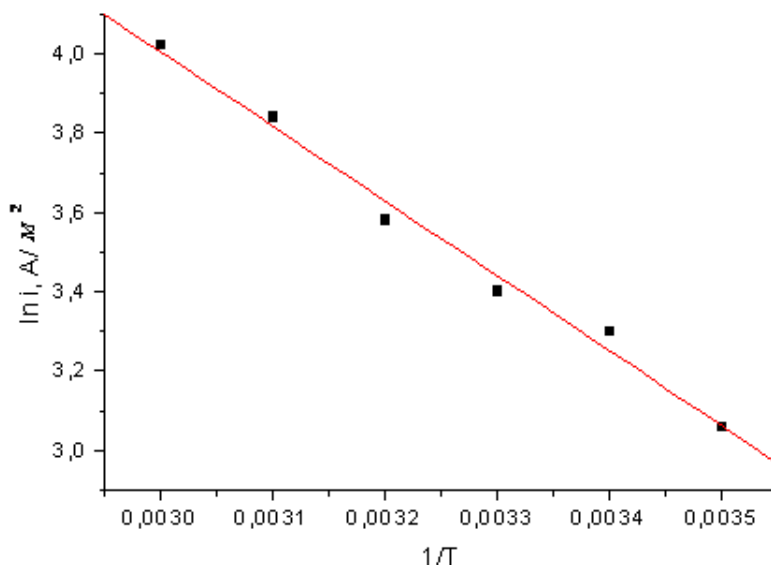


Рис. 4.3 Залежність $\ln i$ від $1/T$ для реакцій електроокиснення аспарагінової кислоти в 0,02 М розчині (рН-12, V-0,05 В/с, фон - 0,5 М розчин Na_2SO_4).

З графіка рис. 4.3 одержуємо рівняння прямої $y = -1885,71x + 8,60048$

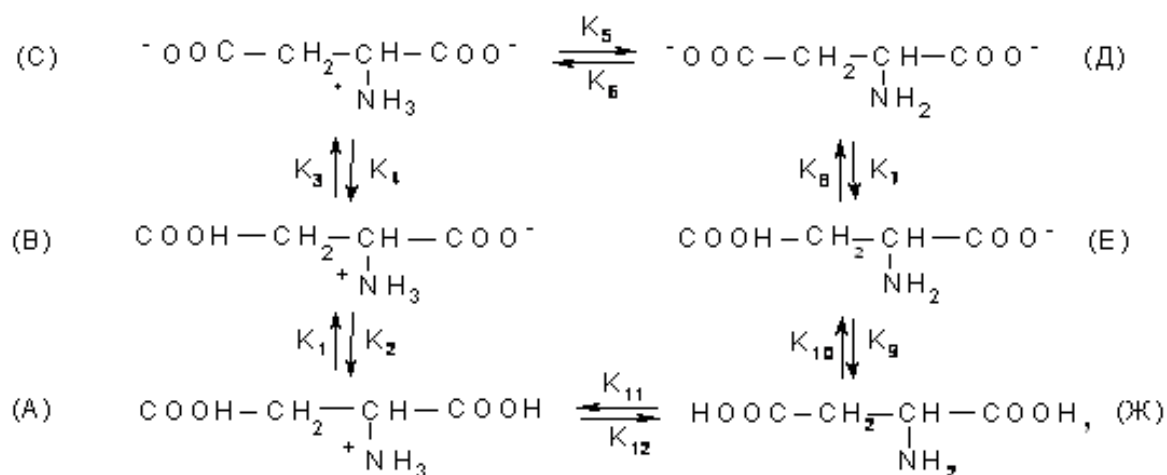
Розраховуємо енергію активації E :

$$-\frac{E}{R} = -\tan \alpha = -1885,71; \quad E = \tan \alpha \cdot R = 1885,71 \cdot 8,314 = 15,68 \text{ кДж/моль.}$$

Для електроокиснення аспарагінової кислоти на фоні Na_2SO_4 визначені кінетичні параметри електродного процесу: коефіцієнт дифузії ($D=3,10 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$), константу швидкості електрохімічного процесу ($K=6,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) та енергію активації електродного процесу ($E= 15,68 \text{ кДж/моль}$). Розраховано кількість електронів які беруть участь в окисно-відновному процесі (додаток Б, табл. Б.4.5, рис. Б.4.1).

Зміна фонового розчину, як показують наші дослідження суттєво впливають на механізм електроокиснення аспарагінової кислоти.

Структуру і склад аспарагінової кислоти обумовлюють різні багатоступеневі рівноваги процесу дисоціації при відповідних значеннях рН розчину, що включають утворення цвіттер-іонів, катіонів і аніонів. Для аспарагінової кислоти пропонуємо цикл у такому вигляді:



де K_1 - K_{12} – константи швидкості прямих і оборотних реакцій.

Важливим фактором, що визначає властивості амінокислот є, так звана, їх ізоелектрична точка (рІ). В такому стані молекула амінокислот при електролізі не переміщується ні до катода, ні до анода.

Однак, сигнали про те, що ця амінокислота електроокиснюється, з'являються на кривих лише отриманих у розчинах з рН вище 9. На нашу думку, це пов'язано з тим, що електроокиснюватись може лише одна із рівноважних форм цього циклу, найімовірніше та форма, що має найбільший негативний заряд. Збільшення концентрації такої активної форми деполяризатора можливе шляхом зміщення загальної рівноваги, збільшуючи рН середовища, таким чином електроокиснення аспарагінової кислоти в значній мірі залежить від рН розчину. При рН=11 на кривих маємо лише один перегин (рис. 4.4).

При збільшенні рН середовища на кривій з'являється друга хвиля електроокиснення цієї кислоти. Такий характер зміни кривих безумовно пов'язаний зі зміщенням рівноваг дисоціації в сторону утворення більшої концентрації негативно заряджених йонів (рис. 4.5).

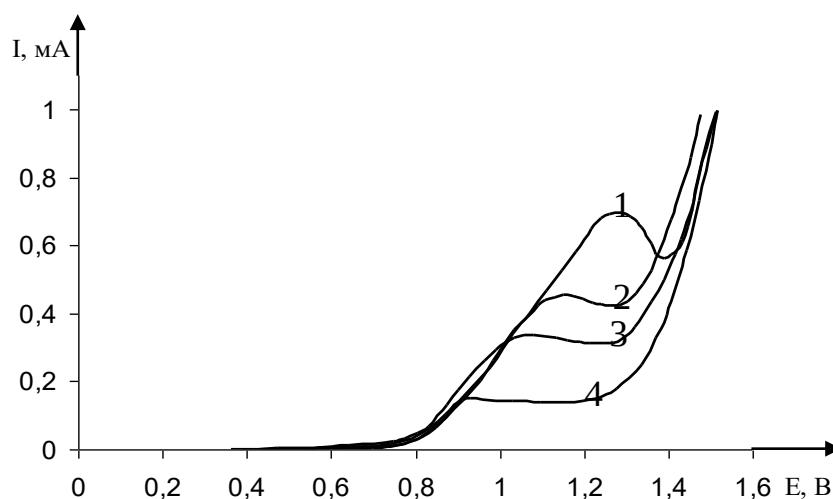


Рис. 4.4 Вольтамперометричні криві електроокиснення аспарагінової кислоти
(pH=11, фон -0,4M LiClO₄ T- 293K):
1. $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$; 2. 10^{-2}M ; 3. $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 4. 10^{-3}M

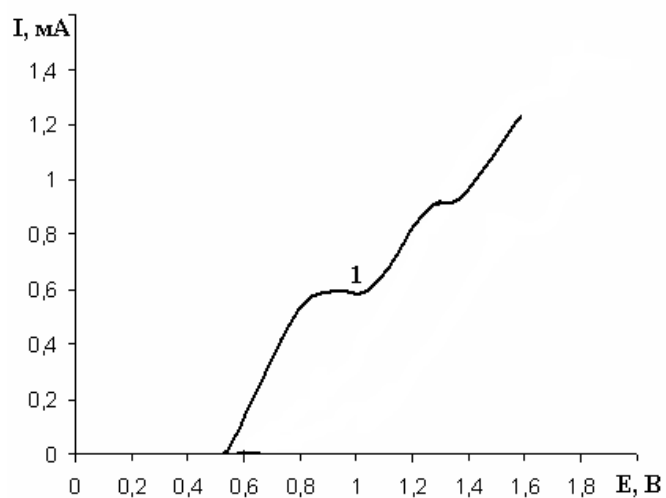


Рис. 4.5 Вольтамперометричні криві електроокиснення 0,02M розчину аспарагінової кислоти на Pt- електроді (фон – 0,4M LiClO₄, V-0,05V/с, pH=12, T- 298K)

Є також дані про те, що при повній нейтралізації, тобто при повному переході -COOH груп у йонну форму COO⁻ може відбуватись активне їх зв'язування з іонами Na⁺. Відсоток такого зв'язування залежатиме від

співвідношення концентрації амінокислоти і цього йона. Якщо врахувати те, що наші дослідження проводились у розчинах на фоні 0,4М LiClO_4 і підлужнювання здійснювалось за рахунок NaOH , то по відношенню до концентрації йонів амінокислоти концентрація Na^+ більша у 5 разів.

Отримані нами графічні залежності $E-\lg i$ і для аспарагінової кислоти (рис. 4.6) подібні до літературних даних для карбоксилатів [103]. Однак, анодні потенціали розряду нижчі і знаходяться в межах 0,9-1,3В.

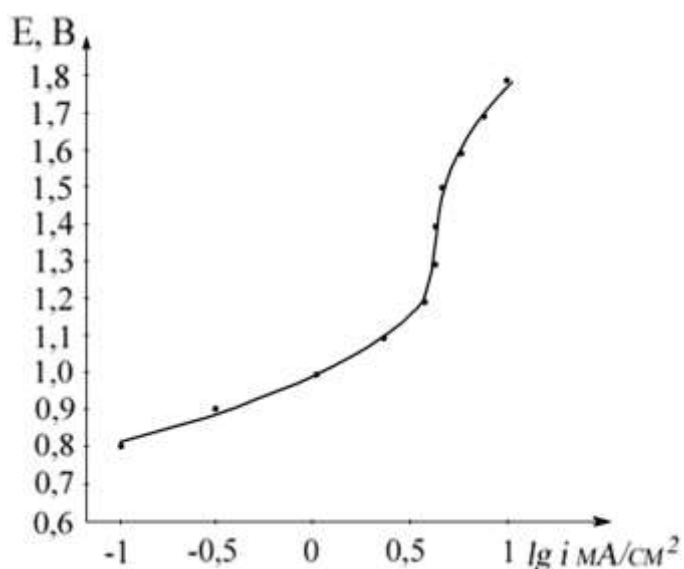


Рис. 4.6. Залежність потенціалу електроокиснення 0,02М розчину аспарагінової кислоти від логарифма густини струму.

Нами встановлено, що густина струму в максимальній точці електроокиснення лінійно зростає при зростанні швидкості зміни потенціалу (рис. 4.7). При повторних вимірюваннях висота піку змінюється, що, пов'язано з перетворенням накопичених на поверхні електрода продуктів попереднього процесу. Помітним є те, що зміщення потенціалу піка тим більше, чим більш повільно протікає електродний процес.

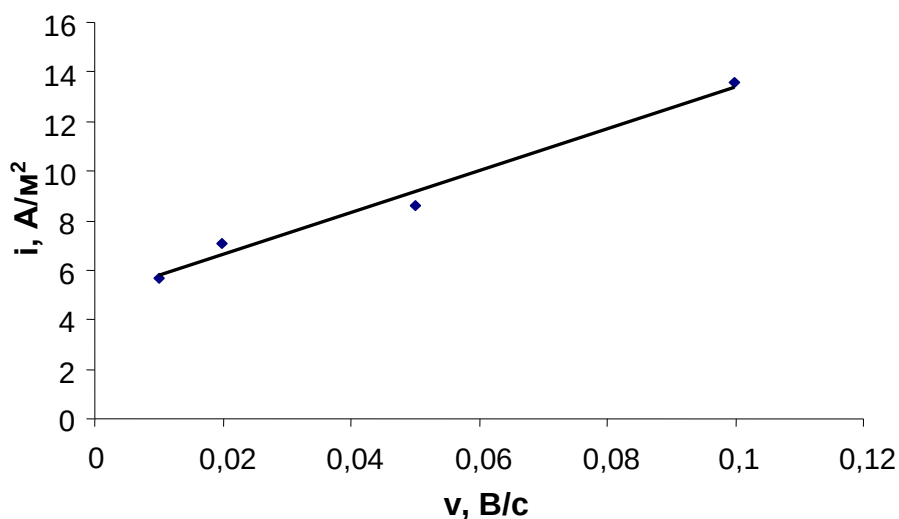


Рис. 4.7 Вплив швидкості накладання потенціалу на величину струму максимума вольтамперної кривої 0,02М розчину аспарагінової кислоти.

Окрім цього, із зростанням концентрації аспарагінової кислоти в розчині збільшуються, як потенціали так і струми максимуму, а це може вказувати лише на те, що природа піків пов'язана саме з проходженням процесу окиснення аспарагінової кислоти. В обох випадках спостерігається лінійна залежність (рис. 4.8- 4.9).

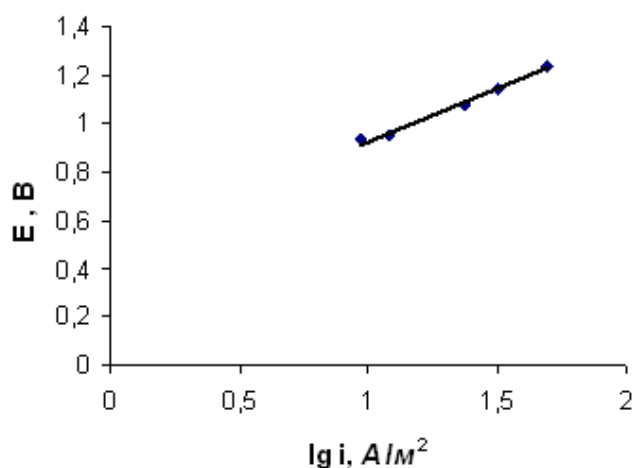


Рис. 4.8 Залежність потенціалу(E) максимумів на кривих окиснення 0,02М розчину аспарагінової кислоти від логарифма струму максимуму вольтамперної кривої.

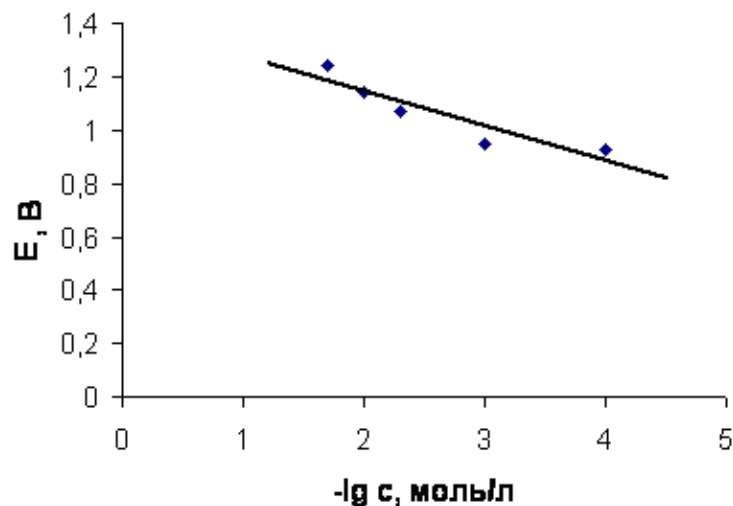


Рис. 4.9 Залежність потенціалу(E) максимумів на кривих окиснення аспарагінової кислоти від концентрації при швидкості зміни потенціалу 0,05В/с.

Такі залежності, а також близькість значень нахилів прямих, однозначно свідчить про те, що в лужному розчині процес електроокиснення молекул аспарагінової кислоти відбувається з адсорбційного стану. Про те, що молекули цієї кислоти активно адсорбуються підтверджується кривими залежності рівноважного потенціалу E_r від концентрації кислоти (рис. 4.10).

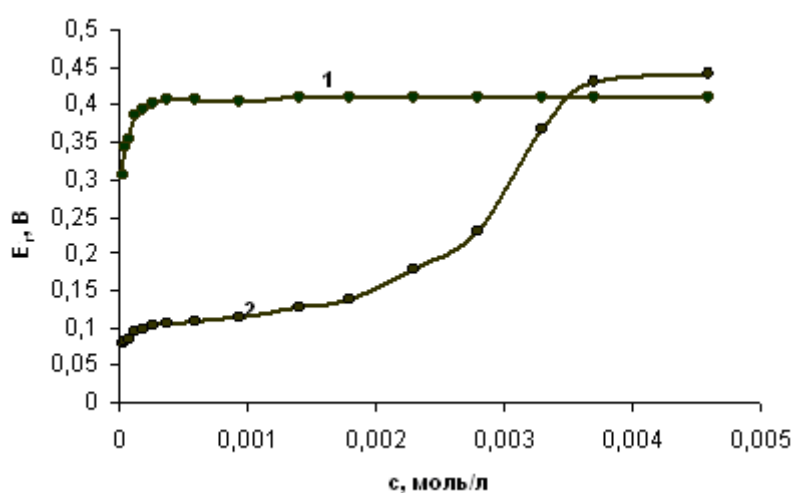


Рис. 4.10 Залежність рівноважного потенціалу E_r окиснення від концентрації аспарагінової кислоти при рН=6,8– крива 1, рН=11.2 – крива 2

Можна передбачити, що лімітуючою стадією електроокиснення цього деполаризатора є перенесення електрона від адсорбційного комплексу до електродної поверхні.

Експериментально розраховані кінетичні параметри електроокиснення аспарагінової кислоти дозволяють передбачати, до певної міри, характер електродного процесу. Так зменшення співвідношення $i_p / \nu^{1/2}$ (таблиця 4.1) при збільшенні швидкості поляризації вказує на те, що електродному процесу передує хімічна реакція утворення електрохімічно активних частинок.

Побудована напівлогарифмічна залежність $\ln i$ від $1/T$ реакції електроокиснення аспарагінової кислоти в 0,02 М розчині на фоні 0,4М LiClO_4 (рис. 4.11).

Таблиця 4.1

Експериментально розраховані кінетичні параметри електроокиснення аспарагінової кислоти

с (аспарагі- нова к-та) $\text{моль} / \text{см}^3$	$\nu, B/C$	$\nu^{1/2}$	$i_p, \text{mA} / \text{см}^2$	$i_p / \nu^{1/2}$	$+E_p, B$	$+E_{p/2}, B$	$\Delta E, B$
$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,4472	8,57	2,68	1,29	1,13	0,16
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,2236	5,00	2,68	1,31	1,15	0,16
	$2 \cdot 10^{-2}$	0,1414	4,14	4,14	1,30	1,15	0,15
10^{-5}	$2 \cdot 10^{-1}$	0,4472	4,28	1,34	1,31	1,20	0,11
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,2214	3,57	2,26	1,31	1,20	0,11
	$2 \cdot 10^{-2}$	0,1414	2,71	2,69	1,30	1,20	0,11
$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,4472	3,21	1,00	1,21	1,10	0,11
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,2214	2,86	1,81	1,21	1,11	0,10
	$2 \cdot 10^{-2}$	0,1414	2,50	2,47	1,21	1,12	0,09

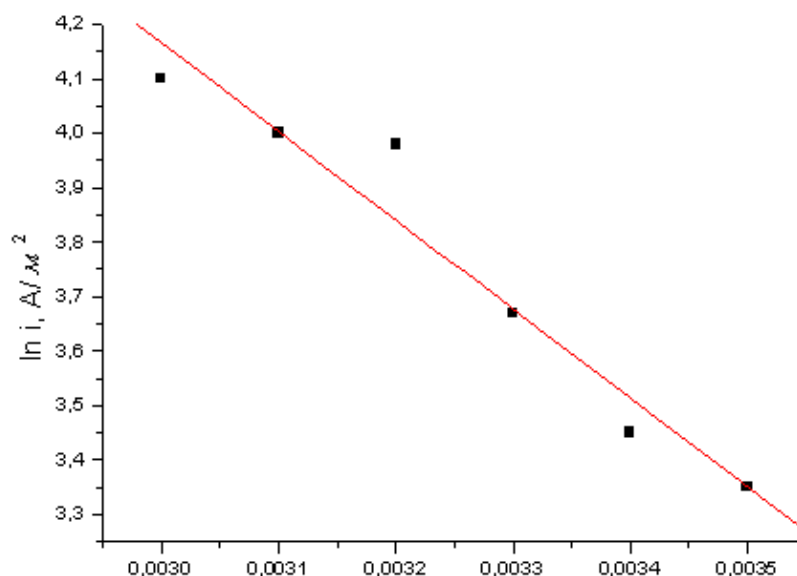


Рис. 4.11 Залежність $\ln i$ від $1/T$ для реакцій електроокиснення аспарагінової кислоти в 0,02 М розчині (рН-12, V-0,05 В/с, фон- розчин 0,4М LiClO₄).

З рис. 4.11 одержуємо рівняння прямої

$y = -1631,43x + 9,06048$, за яким розраховуємо енергію активації E:

$$-\frac{E}{R} = -\operatorname{tg} \alpha = -1631,43; E = \operatorname{tg} \alpha \cdot R = 1631,43 \cdot 8,314 = 13,6 \text{ кДж/моль.}$$

Дослідження електрохімічної поведінки аспарагінової кислоти на фоні Na₂SO₄ та LiClO₄ показало, що природа фону помітним чином впливає на процес анодного окиснення досліджуваної речовини. Молекули амінокислот легше розряджаються на фоні розчину LiClO₄, про що свідчать менш позитивні значення потенціалів розряду, більша константа швидкості ($K=2,03 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) та менше значення енергії активації ($E = 13,6 \text{ кДж/моль}$). Аналогічним чином розраховані кутові коефіцієнти ($X_c=0,5$, $X_v=0,2$, додаток Б, табл. Б.4.6- Б.4.7), які вказують на необоротність електрохімічного процесу та коефіцієнт дифузії ($D=4,37 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$). Статистична обробка вольтамперометричних кривих аспарагінової кислоти на платиновому електроді наведена в додатку Б (рис. Б.4.2, табл. Б.4.8).

4. 2. Хронопотенціометричні дослідження аспарагінової кислоти

На нинішньому етапі розвитку хімічної науки, який направлений на використання в промислових масштабах закономірностей хімічних перетворень в живій природі, особливого значення набувають дослідження властивостей біоорганічних речовин, зокрема, електрохімічних. З полярографічних методів дослідження та аналізу мали б зайняти належне місце, перш за все, ті з них, які дозволяють вивчати не лише окисно-відновні процеси, що не завжди їм властиві, а й їх ємнісну дію на електродний подвійний електричний шар, за рахунок прояву адсорбційної здатності на поверхні електроду, та успішно застосовувати тверді електроди [96]. До таких методів можна віднести хронопотенціометрію з контрольованим змінним струмом. Суттєві відмінності цього методу від класичної полярографії, а саме, різниця у величині зміни поляризуючої напруги та застосування комп'ютера дали можливість спостерігати нові ефекти, які доповнюють і розширюють інформацію про електродний процес, одержану за допомогою класичних полярограм.

Метою дослідження було дослідити вплив на параметри полярограм концентрації аспарагінової кислоти в межах $2 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, рН розчину (11;12) в аргоновому середовищі. Використали початкову анодну поляризацію з розгорткою потенціала поляризації 1,0В, робочий інтервал поляризації становив 0,6÷1,6В, $E_{\text{поч}}=0,6\text{В}$. Розчин підлучнювали NaOH. Електроліт протікав через електролітичну комірку із швидкістю 0,25см³/хв.

Параметри полярограм внесені в таблицю 4.2 та в додаток Б (табл. Б.4.10). В межах взятих величин концентрації аспарагінової кислоти контури фону виходять за межі контурів полярограм досліджуваного розчину при рН=12. З підвищенням концентрації цей ефект помітніший (рис. 4.12). Зменшення рН (до 11) привело до різних тенденцій у зміні величин $\Delta I_{\text{max,a}}$, $\Delta I_{\text{max,k}}$, тобто анодна сторона полярограми фону виходила за контури полярограм досліджуваного розчину, а катодна сторона навпаки. (рис. 4.13).

Чим нижче значення рН, тим менша різниця в параметрах полярограм фону і досліджуваного розчину.

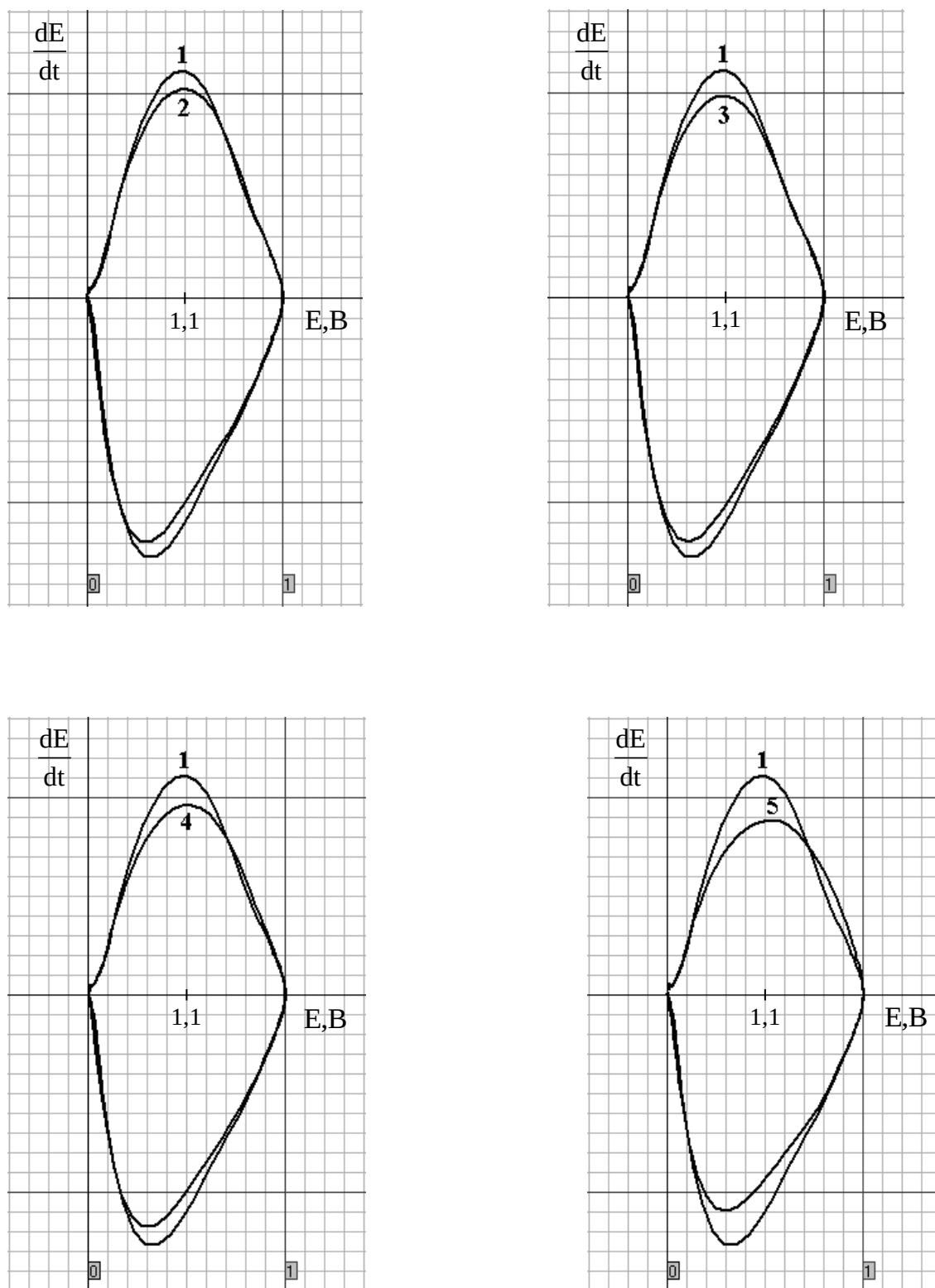


Рис. 4.12 Полярограми розчинів аспарагінової кислоти на фоні 1М NaCl

(АП, $E_{\text{поч}}=0,6V$, РП=1,0В, рН=11, аргонове середовище):

1. фон; 2. $2 \cdot 10^{-5}M$; 3. $2 \cdot 10^{-4}M$; 4. $2 \cdot 10^{-3}M$; 5. $2 \cdot 10^{-2}M$

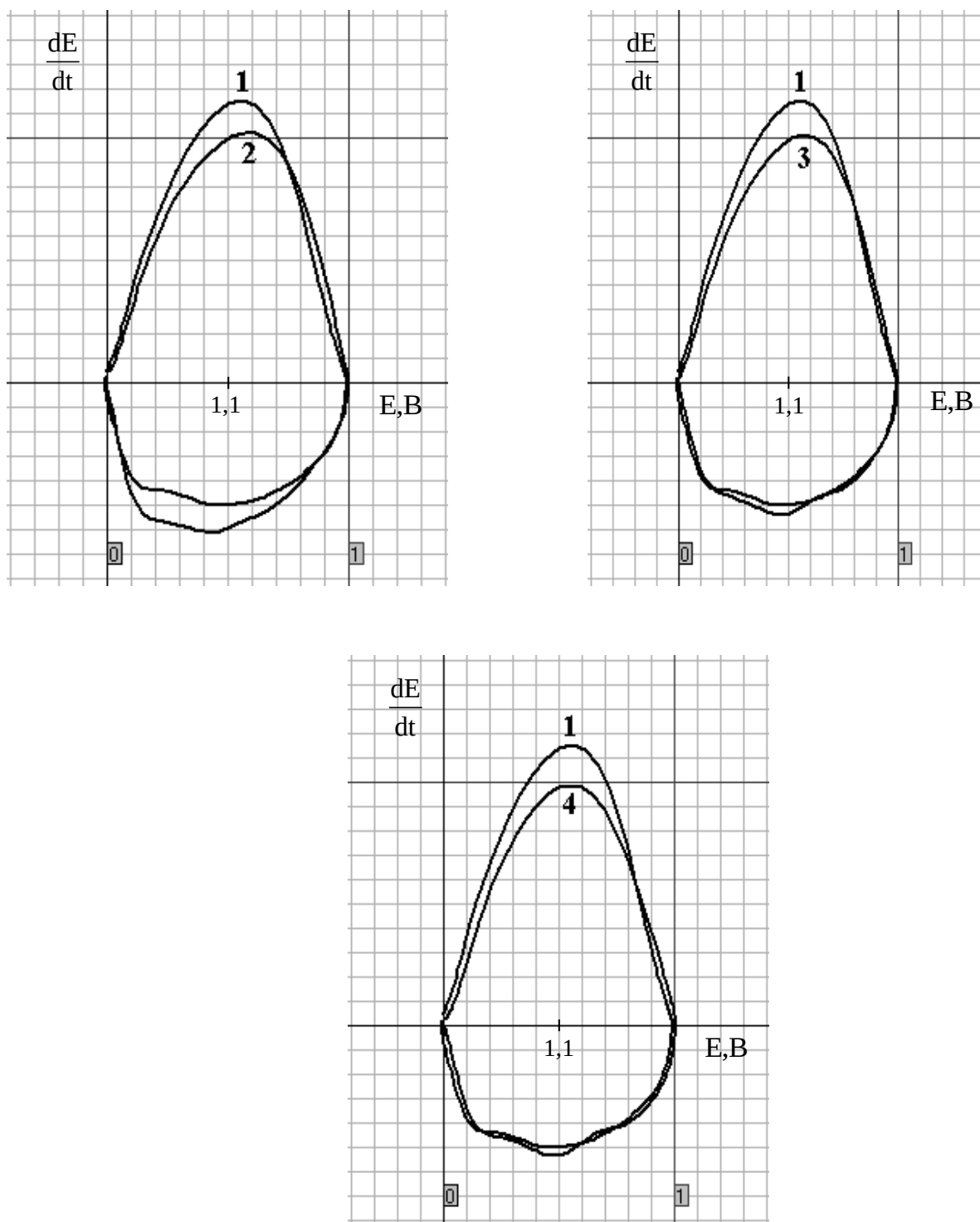


Рис. 4.13 Полярограми розчинів аспарагінової кислоти на фоні 1М NaCl

(АП, $E_{\text{поч}}=0,6V$, $RП=1,0V$, $pH=12$):

1. фон; 2. $2 \cdot 10^{-5}M$; 3. $2 \cdot 10^{-3}M$; 4. $2 \cdot 10^{-2}M$.

Таблиця 4.2 Параметри полярограм водного розчину аспарагінової кислоти на фоні 1М NaCl (анодна поляризація, РП=1,0В, протічний електроліт, аргонне середовище, $E_{\text{поч}}=0,6\text{В}$)

Умови поляризації			Параметри полярограм аспарагінової кислоти									
№ п/п	c(Asp)	pH	I_{max}	$I_{\text{max,a}}$	$I_{\text{max,k}}$	$\pm dl_{\text{max}}$	$\pm dl_{\text{max,a}}$	$\pm dl_{\text{max,k}}$	$E_{I_{\text{max,a}}}$	$E_{I_{\text{max,k}}}$	$\pm dE_{I_{\text{max,a}}}$	$\pm dE_{I_{\text{max,k}}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	NaCl	11	16,60	11,6	5,0				1,15	1,1		
2	$2 \cdot 10^{-5}$	11	16,30	10,3	6,0	-0,30	-1,3	+1,0	1,20	1,0	+0,05	-0,1
3	$2 \cdot 10^{-3}$	11	15,50	10,0	5,5	-1,10	-1,6	+0,5	1,20	1,1	+0,05	0
4	$2 \cdot 10^{-2}$	11	15,25	9,8	5,4	-1,35	-1,8	+0,4	1,15	1,1	0	0
5	NaCl	12	23,80	11,0	12,8				1,18	0,9		
6	$2 \cdot 10^{-5}$	12	22,15	10,2	12,0	-1,65	-1,2	-0,8	1,10	0,9	-0,08	0
7	$2 \cdot 10^{-4}$	12	21,85	9,9	12,0	-1,95	-1,1	-0,8	1,10	0,9	-0,08	0
8	$2 \cdot 10^{-3}$	12	21,40	9,6	11,8	-2,40	-1,4	-1,0	1,10	0,9	-0,08	0
9	$2 \cdot 10^{-2}$	12	19,85	8,9	10,9	19,70	-2,1	-1,9	1,01	0,9	-0,08	0

4.3. Квантово-хімічна трактовка результатів вольтамперометричних досліджень аспарагінової кислоти

З метою передбачення механізму електрохімічного окиснення діаніона аспарагінової кислоти в лужному середовищі проведені відповідні квантово-хімічні розрахунки. Відомо, що електроокиснення моноамінодикарбонових кислот веде до утворення як ряду проміжних сполук так і кінцевих нітрilів і альдегідів [103]. Електроокиснення моноамінодикарбонових кислот безумовно протікає значно складніше. Розрахунки вказують на те, що в першу чергу буде відбуватись процес декарбоксилювання карбоксильної групи, яка ближче розміщена до аміногрупи. Це підтверджується зарядами на атомах, довжинами та порядками зв'язків (рис. 4.14, табл. 4.3).

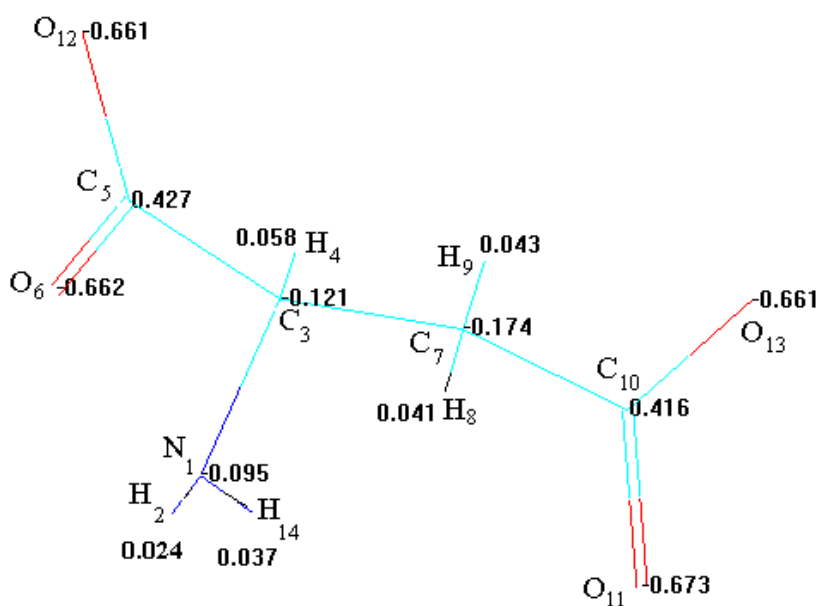


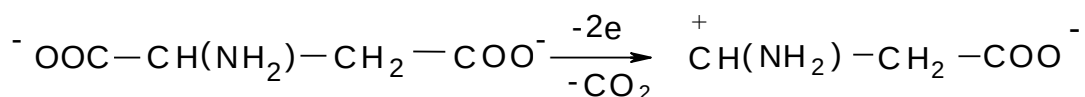
Рис. 4.14 Будова діаніона аспарагінової кислоти в лужному середовищі.

Таблиця 4.3

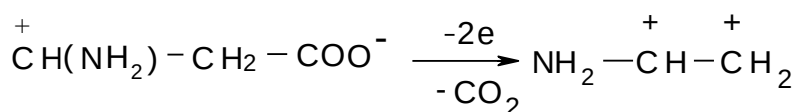
Довжини та порядки зв'язків для діаніона аспарагінової кислоти

Нумерація атомів Карбону	Довжина зв'язків	Порядок зв'язку
C ₃ —C ₅	0,157 нм	0,8651
C ₇ —C ₁₀	0,155 нм	0,8869

Процес декарбоксилювання здійснюється за рахунок розриву зв'язку C₃-C₅. Даний розрив може відбуватись за гомолітичним та гетеролітичним механізмом. При проходженні електрохімічних процесів найбільш імовірними є одноелектронні переходи. При гомолітичному розриві процес декарбоксилювання здійснюється за рахунок відщеплення одного електрона. Другий неспарений електрон ВЗМО є р-електроном C₃ атома Карбону. Довжина зв'язку між його атомами (C₃-C₅) складає 3,41 Å, отже молекула CO₂ повністю відщепилась і залишений фрагмент аспарагінової кислоти існує у вигляді аніона. Даний аніон оптимізується, його структура є стійкою в газовій фазі. Ентальпія утворення його складає -414,81 кДж/моль. Проте проведені розрахунки не виключають можливості проходження процесу декарбоксилювання за рахунок гетеролітичного розриву зв'язку C₃-C₅. При цьому пара електронів ВЗМО належать C₃ Карбону. При відщепленні двох електронів відриваються молекули CO₂ з утворенням цвіттер-іон (бііон):

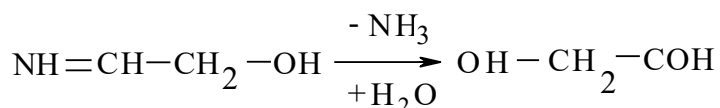
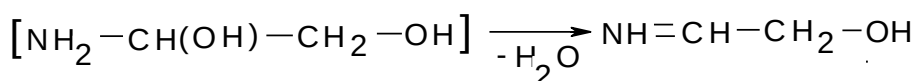
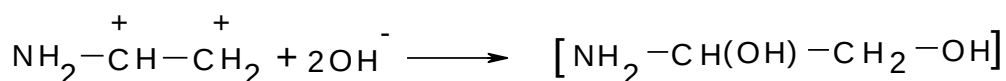


Ентальпія утворення його складає 921,8 кДж/моль. Даний бііон, маючи велике позитивне значення ентальпії утворення, відразу швидко руйнується. З енергетичної точки зору в кількісному відношенні даний процес більш вигідніший, ніж руйнування утвореного комплексу при гомолітичному розриві. Цвіттер- іон, який руйнується за рахунок відщеплення двох електронів, веде до миттєвого проходження декарбоксилювання іншої карбоксильної групи та з наступним відривом двох електронів з утворенням дикарбокатиону



Дані процеси проходять на поверхні електрода. При завершенні процесів декарбоксилювання утворений дикарбокатион десорбується з

поверхні електрода в приелектродний шар розчину. Маючи позитивні заряди на атомах Карбону та Нітрогену, вступає у взаємодію з гідроксогрупами середовища. Дикарбокатион, приєднуючи дві гідроксогрупи, перетворюється в іміноетиловий спирт. Утворений іміноетанол піддається гідролізу з виділенням амоніаку. Отже, кінцевим продуктом окиснення аспарагінової кислоти є гідроксиетаналь.



Проте, з енергетичної точки зору більш імовірнішим буде саме запропонований постадійний процес. Наявність постадійного процесу підтверджується і формою вольтамперних кривих, де на анодних ділянках кривих спостерігаються дві хвилі (розділ 4.1, рис. 4.5).

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
МЕТІОНІНУ

5.1. Вольтамперометричні дослідження водного розчину метіоніну в лужному середовищі

Літературні дані про електрохімічну поведінку амінокислот стосуються, в основному, вивчення впливу природи електрода та умов електролізу розчину амінокислот на вихід продуктів [119], їх електропровідності [120-121]. Механізмам електроокиснення і електровідновлення амінокислот уваги приділено, недостатньо [16-20]. Тому дослідження електрохімічного окиснення метіоніну на платиновому електроді та впливу різних факторів (концентрації деполаризатора, температури розчину, швидкості зміни потенціалу) [122] на цей процес і стало частиною цієї роботи.

Потенціодинамічні криві (рис. 5.1) свідчать, що метіонін окиснюється при потенціалах кисневої області, відразу після “подвійношарової”.

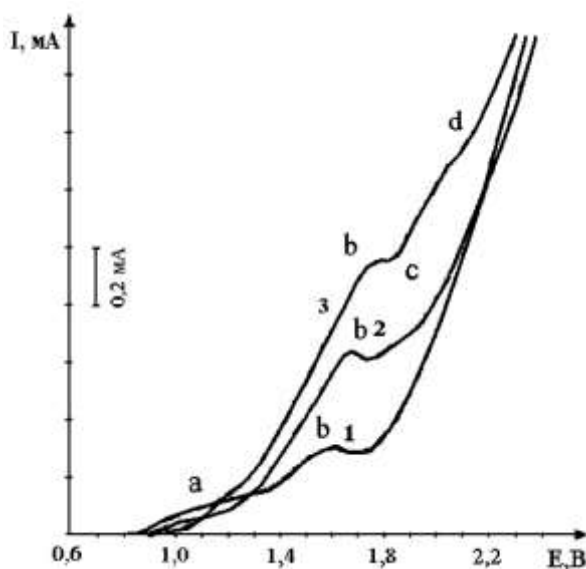
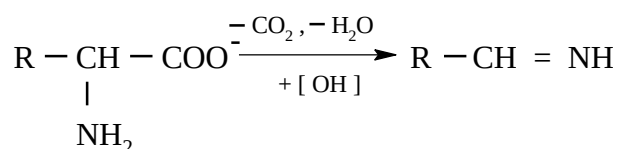


Рис. 5.1 Вольтамперометричні криві на Pt електроді в розчинах метіоніну різної концентрації на фоні 0,5М розчину Na_2SO_4 (рН-12, T-295K, V-0,05В/с): 1. 0,01М; 2. 0,05 М; 3. 0,1 М.

При даних потенціалах поверхня електрода покривається продуктами взаємодії кисню з платиною. Хід кривих для метіоніну, ділянка a, b ,

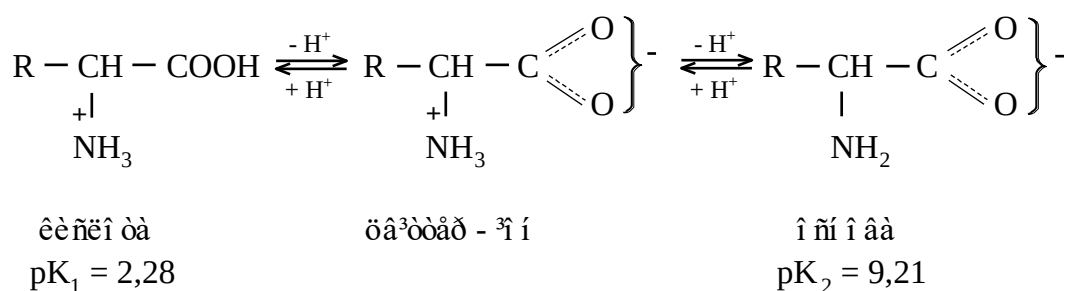
відрізняється від кривої для фонового розчину, що пов'язане з процесом електрохімічного окиснення метіоніну. Інтенсивність процесу окиснення залежить від концентрації (рис. 5.1). Для $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1} \text{М}$ розчинів метіоніну криві при потенціалах 1,5-1,7В проходять через максимум, при подальшому збільшенні потенціалу максимума зникають, і в межах потенціалів 1,8-2,2В криві піднімаються різко вверх. Процес, що характеризується ділянкою a,b (рис. 5.1) імовірно протікає за схемою



Утворений імін гідролізує і перетворюється в альдегід RCHO [112]. Зміщення в більш позитивну область потенціалів максимумів або перегинів на кривих метіоніну при підвищенні концентрації можна пояснити ускладненням процесу електроокиснення.

Встановлено, що залежність густини струму (i_p), визначеної на кривих для максимумів і перегинів, від концентрації не є прямолінійною, що може бути зумовлено супроводженням процесу електроокиснення метіоніну хімічною реакцією або адсорбцією. В точці c незалежно від концентрації метіоніну криві, проходять або через максимум або відповідний до нього перегин. Форма кривої після цього для невеликих концентрацій метіоніну, відповідає, в основному, процесу виділення кисню. За більш високих його концентрацій на кривих можна виділити, окрім уже зазначених, наступну ділянку (cd), що вказує на багатостадійність електрохімічного процесу.

Неоднозначною є залежність процесу електрохімічного перетворення метіоніну від pH розчину. Кислотно-основна рівновага для метіоніна подається такою схемою [104]



В залежності від концентрації гідроксильних груп у розчині рівновага зміщується в ту чи іншу сторону. Це, відповідним чином, впливає на механізм процесу електроокиснення метіоніну, що визначається впливом як різнозарядних частинок, так і здатністю їх окиснюватись за рахунок карбоксильної групи, можливо, і аміногрупи або за рахунок обох одночасно. При зміні рН розчину і зміні кількості негативно заряджених йонів метіоніну, підсилюється або послаблюється інтенсивність їх адсорбції.

При збільшенні швидкості зміни потенціалу електрода, струм електроокиснення метіоніну зростає, що обумовлюється збільшенням градієнта концентрації деполяризатора біля поверхні електрода (рис. 5.2).

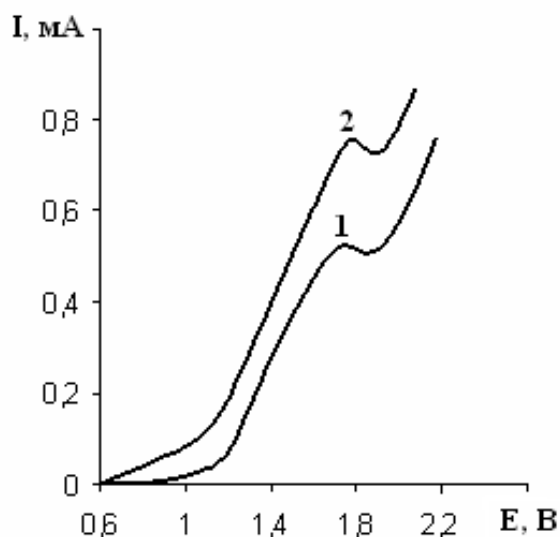


Рис. 5.2 Вольтамперометричні криві на Pt електроді в 0,1М розчині метіоніну на фоні 0,5М розчину Na_2SO_4 (рН-12, T-295K): 1. $V-5 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2. $V-2 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Зміщення максимуму на вольтамперограмах у бік більш позитивних значень потенціалів при збільшенні швидкості зміни потенціалу означає, що окиснення ускладнюється.

Встановлено, що на процес електроокиснення метіоніну теж суттєво впливає температура (рис.5.3). Підвищення температури розчину веде до поступового зниження перенапруги процесу, а це можна пов'язати з полегшенням доставки метіоніну до поверхні електроду за рахунок збільшення швидкості дифузії та зменшення енергії активації молекул.

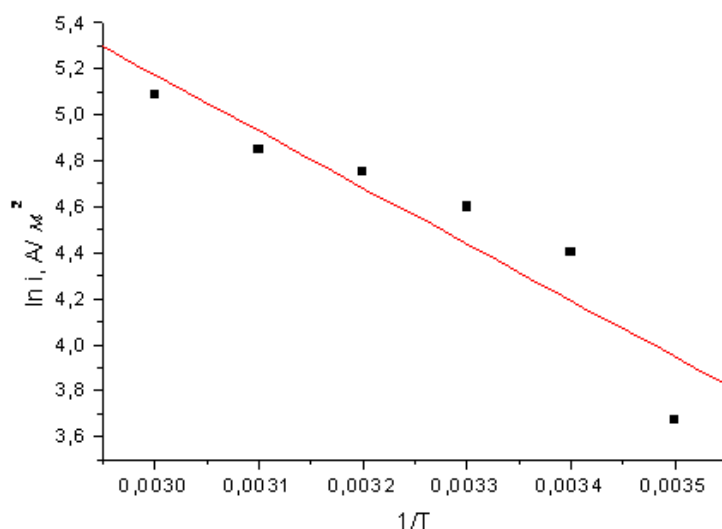


Рис. 5.3 Залежність $\ln i$ від $1/T$ для реакцій електроокиснення метіоніну в 0,1М розчині (pH-12, V-0,05В/с, фон-0,5М розчин Na_2SO_4).

З рис. 5.3 одержуємо рівняння прямої $y = -2457,14x + 12,546$, за яким розраховуємо енергію активації

$$-\frac{E}{R} = -\text{tg } \alpha = -2457,14; \quad E = \text{tg } \alpha \cdot R = 2457,14 \cdot 8,314 = 20,4 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогічним чином розраховане значення енергії активації на фоні 0,4М розчин LiClO_4 (рис. 5.4).

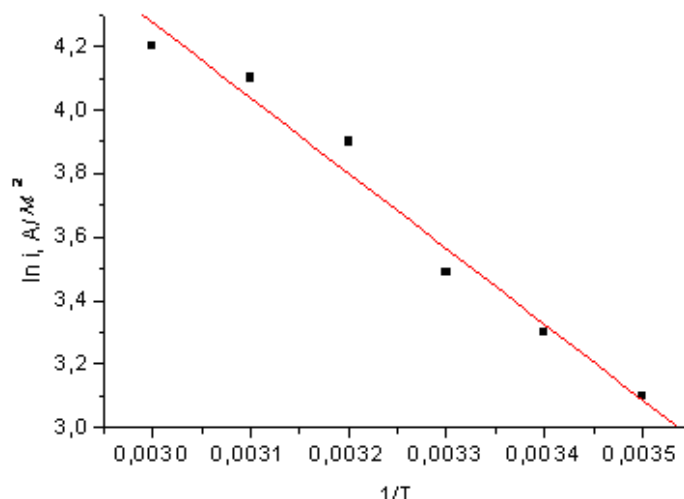


Рис. 5.4 Залежність $\ln i$ від $1/T$ для реакцій електроокиснення метіоніну в 0,1М розчині (pH-12, V-0,05В/с, фон-0,4М розчин LiClO_4).

З рис. 5.4 одержуємо рівняння прямої $y = -2374,28x + 11,398$, за яким розраховуємо енергію активації E :

$$-\frac{E}{R} = -\text{tg } \alpha = -2374,28; \quad E = \text{tg } \alpha \cdot R = 2374,28 \cdot 8,314 = 19,7 \text{ кДж/моль.}$$

Для метіоніну на фоні Na_2SO_4 розраховані кінетичні параметри електродного процесу: коефіцієнт дифузії ($D=1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$), константу швидкості електрохімічного процесу ($K=3,52 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Аналогічним чином розраховані кутові коефіцієнти ($X_c=0,43$, $X_v=0,27$, додаток В, табл. В.5.1), які вказують на необоротність електрохімічного процесу [123] та кінетичні параметри електроокиснення метіоніну (додаток В, табл. В.5.2). Розраховано кількість електронів, які беруть участь в окисно-відновному процесі (додаток В, табл. В.5.3, рис. В.5.1) та проведено статистичну обробку кривих в додатку В (рис. В.5.2).

Для дослідження впливу природи фону нами отримані вольтамперометричні криві на фоні LiClO_4 в залежності від швидкості накладання та концентрації (рис. 5.5- 5.6.).

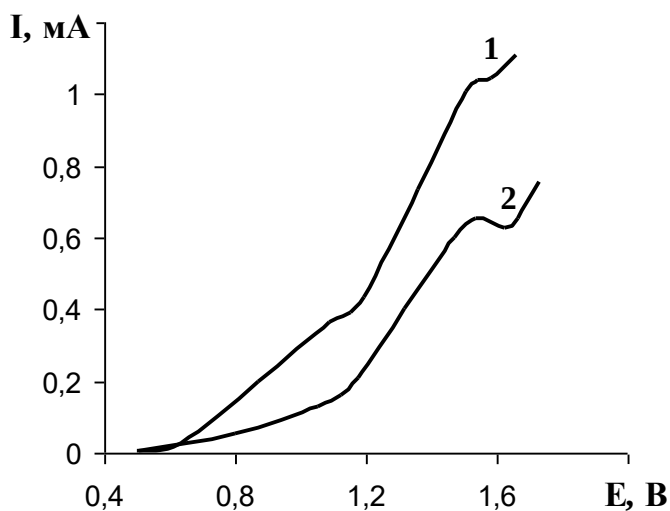


Рис. 5.5 Вольтамперометричні криві електроокиснення 0,1М розчину метіоніну на фоні 0,4М LiClO_4 (pH= 12)

1. $\nu = 0,1 \text{ В/с}$; 2. $\nu = 0,02 \text{ В/с}$

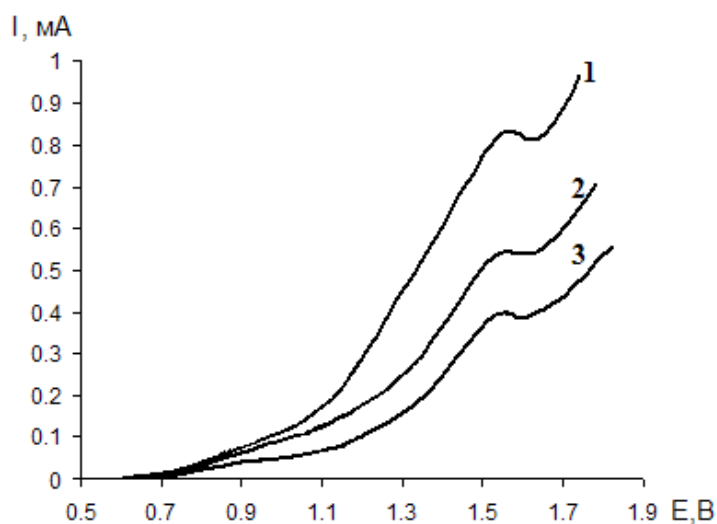


Рис. 5.6 Вольтамперометричні криві електроокиснення метіоніну в залежності від концентрації (pH=12, фон 0,4М LiClO_4):

1. 0,1М; 2. 0,01М; 3. 0,005М.

Для метіоніну на фоні LiClO_4 розраховані кінетичні параметри електродного процесу: коефіцієнт дифузії ($D=9,02 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$), константу швидкості електрохімічного процесу ($K=9,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Аналогічним чином розраховані кутові коефіцієнти ($X_c=0,19$, $X_v=0,3$), які вказують на необоротність електрохімічного процесу (додаток В, табл. В.5.4 - В.5.5).

Проведені вольтамперометричні дослідження показали, що на процес електроокиснення метіоніну суттєво впливає концентрація амінокислоти, температура та швидкість накладання потенціалу. Проведені вольтамперометричні дослідження та кінетичні розрахунки показали, що легше окиснюється метіонін на фоні LiClO_4 .

5.2. Квантово-хімічна трактовка електроокиснення метіоніну

Розрахунки проводили методом самоузгодженого поля Хартрі–Фока в наближенні AM1 та PM3. Він полягає в тому, що програма автоматично обраховує повну енергію досліджуваної структури, зводячи її до мінімуму, починаючи із заданої нами стартової геометрії молекули.

Для характеристики реакційної здатності речовин частіше використовують заряди на атомах, довжини хімічних зв'язків, енергії граничних молекулярних орбіталей (табл.5.1) Відомо [124, 125], що енергія нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО), взятої з оберненим знаком, визначає електронну спорідненість молекули та її відновні властивості. Енергія верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) характеризує окиснювальні властивості сполуки та її потенціал іонізації.

Таблиця 5.1

Значення довжини зв'язків, повної енергії, теплот утворення, енергії ВЗМО і НВМО для молекули метіоніну у різних середовищах.

	Молекула метіоніну в середовищі		
	Кислому	Нейтральному	Лужному
Довжина зв'язку $\text{C}_5 - \text{C}_7$, Å	1,5337	1,6760	1,5719
Довжина зв'язку $\text{C}_5 - \text{N}_3$, Å	1,5256	1,4905	1,4853
Повна енергія, кДж/моль	- 164960,21	- 164021,57	- 162815,27
Теплота утворення, кДж/моль	258,55	- 284,30	- 559,48
ВЗМО, еВ	- 11,8948	- 8,9858	- 4,6006
НВМО, еВ	- 5,1319	- 0,2992	3,8194

При проведенні розрахунків молекули метіоніну в різних середовищах була використана наступна нумерація атомів (рис. 5.7). Загальна кількість молекулярних орбіталей для молекули метіоніну рівна 47, мультиплетність 1, стан синглетний. Вищою зайнятою молекулярною орбіталлю молекули метіоніну є 27 орбіталь.

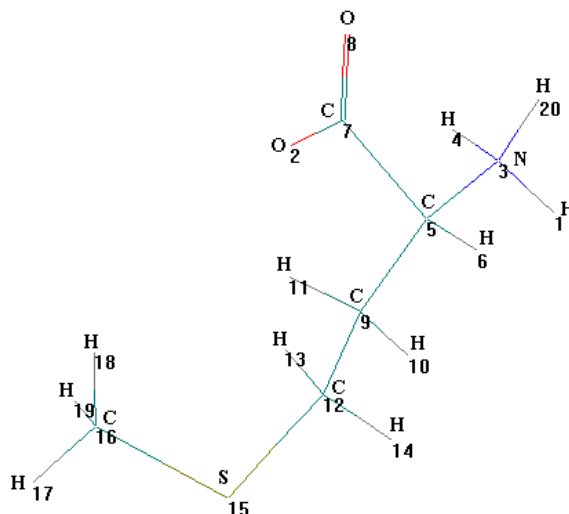


Рис. 5.7 Модель молекули метіоніну.

Хвильова функція (ВЗМО) розміщена на атомі сірки і має розпушуючий характер (рис. 5.8). НВМО є 28 молекулярна орбіталь. Електронна густина НВМО розміщена на атомі сірки.

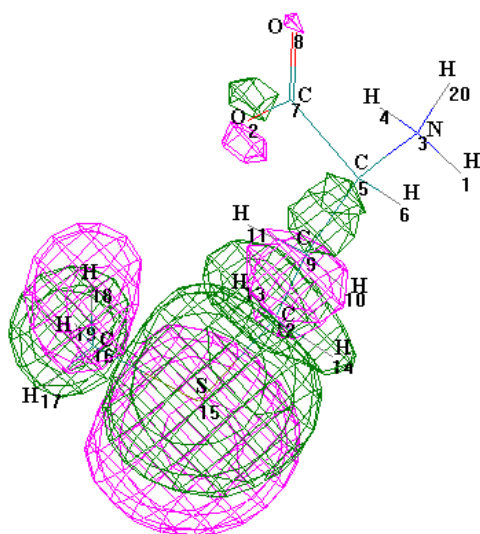


Рис. 5.8 Хвильова функція ВЗМО молекули метіоніну у нейтральному середовищі.

Як відомо [49,54] процес окиснення метіоніну зводиться до проходження процесу декарбоксилювання карбоксильної групи або утворення нітрилів при окисненні аміногрупи. В нейтральному середовищі електронна густина як НВМО так і ВЗМО розміщена в основному на атомі сірки (рис. 5.8, 5.9).

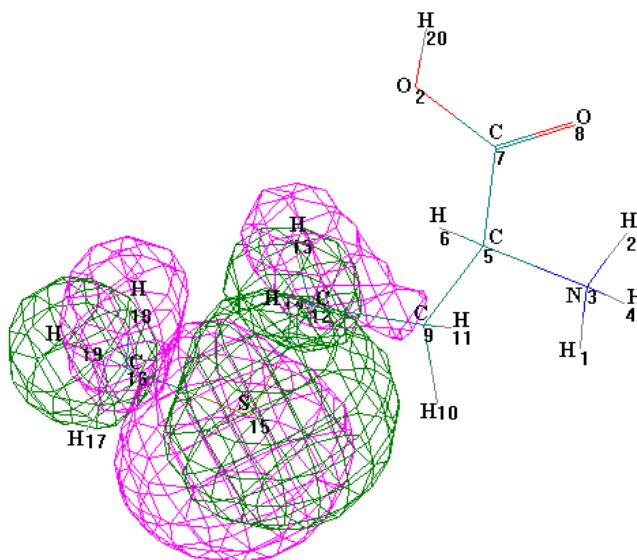


Рис. 5.9 Хвильова функція ВЗМО молекули метіоніну у кислому середовищі.

Молекули метіоніну в лужному середовищі можуть піддаватися декарбоксилюванню з подальшим перетворенням через ряд проміжних сполук (аміно та іміно-сполуки) до утворення альдегідосполук, а в кислому і нейтральному середовищах – окиснення сульфідної групи до утворення сульфоксида або сульфона. Це може вказувати на те, що за даних умов карбоксильна та аміногрупа не може бути реакційними центрами реакцій окиснення. В лужному середовищі електронна густина ВЗМО розміщена на карбоксильній групі (рис. 5.10). Частка електронної густини ВЗМО на карбоксильній групі складає 0,6, а на атомах N і C – 0,25 від заряду електрона (табл. 5.2). Отже, з більшою ймовірністю буде проходити реакція окиснення за рахунок декарбоксилювання, так як дана група містить більше половини електронної густини ВЗМО.

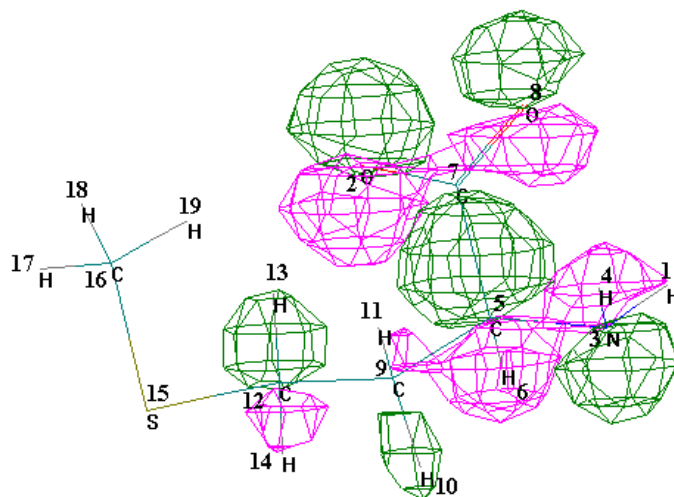


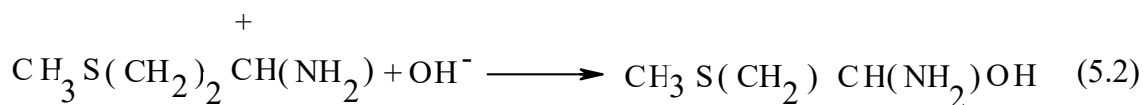
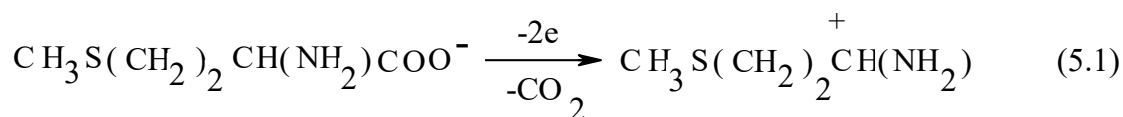
Рис. 5.10 Хвильова функція ВЗМО молекули метіоніну у лужному середовищі.

Таблиця 5.2

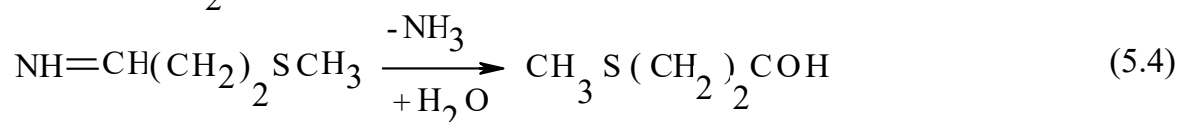
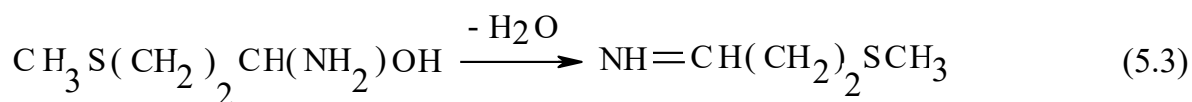
Електронна густина ВЗМО і НВМО молекули метіоніну у різних середовищах.

Електронна густина ВЗМО і НВМО молекули метіоніну у різних середовищах						
Назва атома та номер атома	Кисле середовище		Нейтральне середовище		Лужне середовище	
	27 А (верхня зайнята орбіталь)	28 А (нижня вакантна орбіталь)	27 А (верхня зайнята орбіталь)	28 А (нижня вакантна орбіталь)	27 А (верхня зайнята орбіталь)	28 А (нижня вакантна орбіталь)
O(8)	0,0000	0,0064	0,00317	0,00346	0,4472	0,0000
O(2)	0,0000	0,0039	0,00106	0,00225	0,1500	0,0000
C(7)	0,0000	0,0185	0,00007	0,00554	0,0256	0,0000
C(5)	0,0005	0,2339	0,00187	0,11965	0,1560	0,0028
N(3)	0,0001	0,4204	0,00057	0,43720	0,1183	0,0005
C(12)	0,0142	0,0073	0,01009	0,00607	0,0380	0,1418
S(15)	0,8665	0,0024	0,86945	0,00865	0,0137	0,4519
C(16)	0,0261	0,0004	0,02490	0,00040	0,0009	0,3725

Аніон метіоніну піддається декарбоксілюванню з утворенням карбокатиону (рівняння 5.1), який є нестійким і вступає у взаємодію з OH^- -групами середовища з утворенням 3-метилсульфоніл-пропіл-1 гідроксиамін (рівняння 5.2).



Даний інтермедіат нестійкий і розкладається з відщепленням води з утворенням 3-метилсульфоніл-пропіл-1-імін (рівняння 5.3). Остання здатна гідролізувати з утворенням кінцевого продукту електроокиснення метіоніну 3-метилсульфонілпропаналь, при цьому виділяється амоніак (рівняння 5.4).



Таким чином, з вище зазначених даних, можна зробити висновок про досить складну залежність електроокиснення метіоніну від умов проведення процесу.

5.3. Порівняльний аналіз експериментальних досліджень електроокиснення амінокислот

Виконані дослідження методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу показали, що електроокиснення гліцину, аспарагінової кислоти та метіоніну найкраще відбувається в лужному середовищі, а саме при рН, починаючи з 9.

Розглянемо по чергово електрохімічні дослідження гліцину, аспарагінової кислоти і метіоніну на фоні Na_2SO_4 та LiClO_4 .

На рисунку 5.11 наведені найбільш характерні і добре відтворені вольтамперограми електроокиснення амінокислот, які отримували в розчинах з рН=12. На кривих спостерігаються максимуми струму, які вказують на розряд амінокислоти.

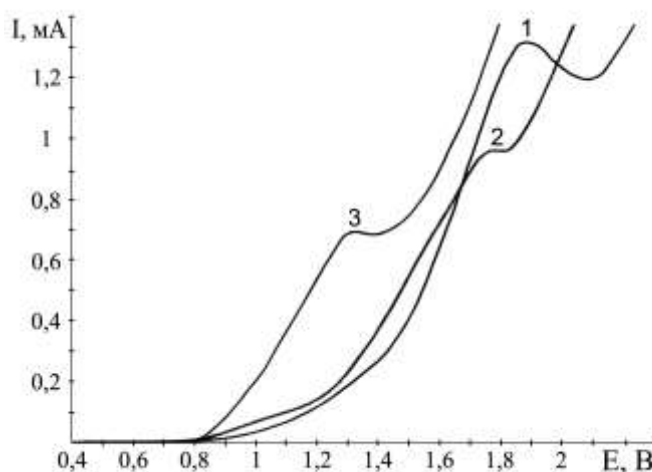


Рис. 5.11 Вольтамперометричні криві електроокиснення амінокислот
($\text{pH}=12$, V - 0,05 В/с, фон- 0,5М Na_2SO_4)

1. 0,1М розчин гліцину; 2. 0,1 М розчин метіоніну; 3. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти.

Попередні дослідження показали, що підвищення концентрації амінокислоти веде до зростання величин максимуму струму при однакових значеннях потенціалів [111,123]. Отже, максимумами струму відповідають окисненню досліджуваних речовин.

Інтенсивність електродних процесів для досліджуваних амінокислот порівнювали за величинами енергій активації процесу та потенціалами їх розряду. Енергії активації ($E_{\text{акт}}$) визначали за кутом нахилу прямих (рис. 5.12), їх значення наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Експериментально визначені кінетичні параметри електроокиснення амінокислот на фоні водного розчину 0,4М Na_2SO_4 .

Амінокислоти	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	K , $\cdot \text{с}^{-1}$	$D \cdot 10^{10}$, $\text{м}^2/\text{с}$	X_c	X_v	Довжина зв'язку С-С, нм	ВЗМО, еВ	$E_{1/2}$, В
Гліцин	29,85	$2,2 \cdot 10^{-2}$	3,24	0,20	0,30	0.1558	4.31	1.60
Метіонін	20,4	$3,5 \cdot 10^{-3}$	1,20	0,43	0,27	0.1572	2.55	1.46
Аспарагінова кислота	15,68	$6,7 \cdot 10^{-4}$	3,10	0,50	0,20	0.1569	1.04	1.10

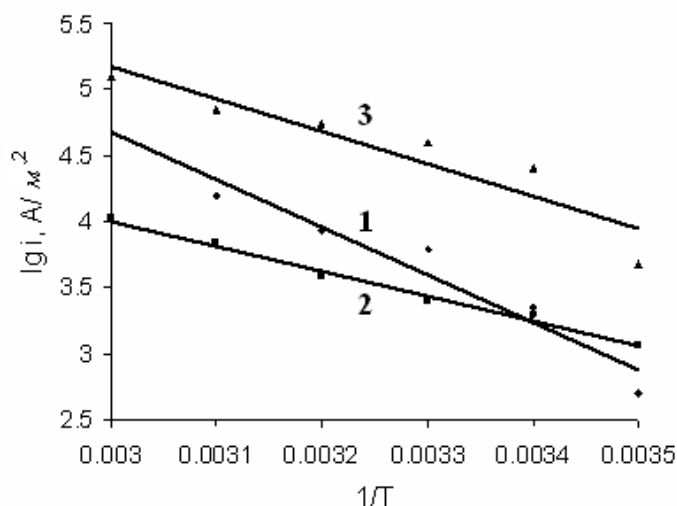


Рис. 5.12 Напівлогарифмічна залежність густини струму від оберненого значення температури для реакцій електроокиснення амінокислот (рН-12, V-0,05 В/с, фон – 0,5 М розчин Na_2SO_4).
1. 0,1М розчин гліцину; 2. 0,02М розчин аспарагінової кислоти; 3. 0,1М розчин метіоніну.

Розраховані значення енергії активації добре корелюють з потенціалами електроокиснення амінокислот. Потенціал окиснення гліцину (рис. 5.11, крива 1), складає 1,89В; для аспарагінової кислоти (рис. 5.11, крива 3) - 1,3В, для метіоніну- 1,78В (рис. 5.11, крива 2). Отже, процес електрохімічного окиснення для досліджуваного ряду амінокислот відбувається найлегше для йона аспарагінової кислоти. Це узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків, зокрема, енергіями верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та зарядами на атомах (табл. 5.3).

Згідно теорії вольтамперометрії [79], необоротність процесів підтверджується також розрахованими кутовими коефіцієнтами в координатах $\lg I/\lg(X_c)$, які виявились меншими за одиницю (рис. 5.13). Розрахована залежність $\lg I/\lg v - X_v$ (критерій Семерано) також вказує на необоротність процесу. Різна концентрація досліджуваних амінокислот на розраховані кутові коефіцієнти не впливає.

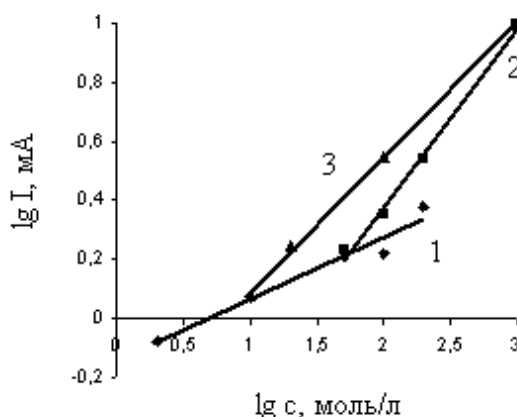


Рис. 5.13 Логарифмічна залежність максимуму сили струму електроокиснення амінокислот від концентрації (pH=12, V- 0,05 В/с, фон- 0,5М Na₂SO₄)
1. розчин гліцину; 2. розчин аспарагінової кислоти; 3. розчин метіоніну.

Встановлено, що залежності $\lg i$ - $\lg v$, $\lg i$ - $\lg c$, $E_{\max}$ - c , моль/л лінійні, майже з однаковими нахилами. Форма потенціодинамічних кривих також вказує на те, що процеси електроокиснення досліджених амінокислот є необоротними, на яких відсутні максимуми струму при однакових значеннях потенціалу на катодних ділянках циклічних вольтамперних кривих.

Згідно літературних даних [124] потенціали напівхвилі ($E_{1/2}$) лінійно залежать від ВЗМО. За теоремою Купменса [126,127] йонізація молекули зводиться до видалення електрона з ВЗМО, яка береться з протилежним знаком і відповідає значенню потенціалу йонізації молекули. Проведені квантово-хімічні розрахунки енергії йонізації відриву електрона від аніонів амінокислот показали, що найменшою енергією йонізації володіє аспарагінова кислота, а найбільшою гліцин. Значення $E_{1/2}$, взяті з вольтамперометричних кривих, а ВЗМО, довжини зв'язків, розраховані напівемпіричним методом РМ3 (табл. 5.3).

Для встановлення кінетичних характеристик та механізму електрохімічного окиснення амінокислот, як було сказано вище, окрім енергії активації [65], нами були розраховані константи швидкості (K), коефіцієнти дифузії амінокислот (D) (табл. 5.3). За тангенсом кута нахилу лінійної залежності $\ln \frac{I}{I_{sp} - I}$ від E розраховали кількість електронів, які приймають участь в електродному процесі. Розрахунок показав, що в електроокисненні приймає участь два електрони (для гліцину та метіоніну два електрони, для аспарагінової кислоти чотири електрони). Це узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків, згідно з якими електронна густина ВЗМО локалізована 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 ймовірністю має проходити реакція окиснення з наступним декарбоксилюванням через утворення проміжного карбоксикатіону, який є нестійким і вступає у взаємодію з гідроксогрупами середовища, утворюючи кінцеві продукти окиснення. Механізми відщеплення електронів досліджуваних амінокислот наводяться в розділах 3.4, 4.3, 5.2.

Основними продуктами анодного окиснення є CO_2 , іміносполуки типу $\text{NH} = \text{CHR}_x$, іміноспирти типу $\text{NH} = \text{CHR}_x - \text{OH}$ та альдегідосполуки типу $\text{OH}-\text{CHR}_x-\text{COH}$.

Для електрохімічних процесів в розчинах амінокислот, які відбуваються на платиновому електроді, лімітуючою стадією є або власне електрохімічна реакція або доставка деполяризатора до поверхні електрода. Розраховані нами константи швидкості мають невеликі значення, що вказує на незначну швидкість електрохімічного окиснення амінокислот. Лімітуватиме процес електроокиснення, швидше всього, відрив першого електрона, як відмічається в літературних даних. Як показують наші розрахунки, анодне окиснення амінокислот на платині відбувається з адсорбованого стану і лімітується одноелектронною стадією іонізації.

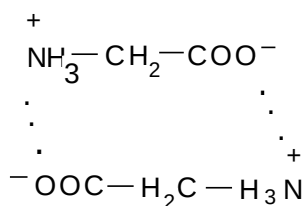
Також не менш важливим є розраховане відношення густини струму до квадрату швидкості зміни потенціалу ($i_p/v^{0,5}$) (табл. 5.4, приклад наводимо для гліцину), яке вказує на складність та багатостадійність процесу окиснення. Іншими словами, при зменшенні співвідношення $i_p/v^{0,5}$ при збільшенні швидкості поляризації вказує на те, що електродному процесу передуює хімічна реакція утворення електрохімічно активних частинок.

Таблиця 5.4

Експериментально розраховані кінетичні параметри електроокиснення гліцину.

$c(\text{Gly})$ моль/см ³	V, В/с	$V^{0,5}$	i_p , мА/см ²	$i_p/v^{0,5}$
$10^{-1} \cdot 10^{-3}$ 10^{-4}	0,20	0,4472	15,57	34,82
	0,05	0,2236	9,43	42,17
	0,02	0,1414	6,43	45,47
$10^{-2} \cdot 10^{-3}$ 10^{-5}	0,20	0,4472	2,57	5,75
	0,05	0,2236	2,14	9,57
	0,02	0,1414	1,86	13,16
$5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-6}$	0,20	0,4472	3,29	7,36
	0,05	0,2236	2,86	12,79
	0,02	0,1414	2,29	16,20

Частинки амінокислот в нейтральних розчинах є цвітер-йонами, а це могло навести на думку, що в таких розчинах можлива асоціація молекул з утворенням димерів



Наявність таких асоціатів в розчині мали 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, кріоскопічним методом, молекулярну масу амінокислот (рис. 5.14). Отримані дані, наприклад, для гліцину (M (експ.) = 73,8 г/моль, M (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 вольтамперометричними кривими.

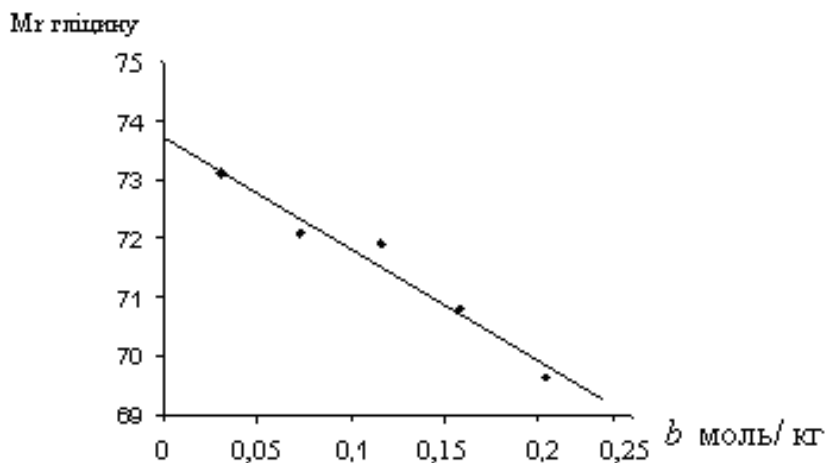


Рис. 5.14 Визначення M_r гліцину в лужному середовищі (pH=12) кріоскопічним методом.

Для дослідження впливу природи фону, як уже було показано, нами зняті вольтамперометричні криві анодного окиснення амінокислот і на фоні водного розчину LiClO_4 (рис. 5.15).

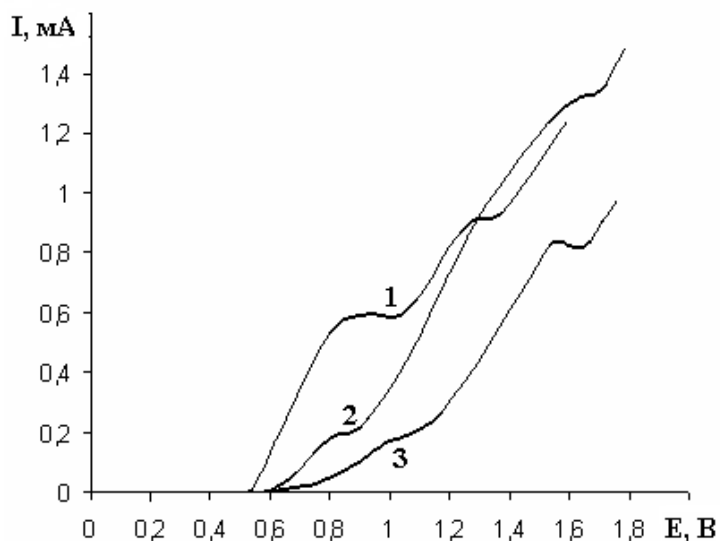


Рис. 5.15 Вольтамперометричні криві електроокиснення амінокислот (pH=12, V - 0,05 В/с, фон- 0,4М LiClO_4)

1. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти.
2. 0,1М розчин гліцину; 3. 0,1 М розчин метіоніну;

Аналіз кривих та відповідно розраховані кінетичні характеристики електродного процесу показують, що розряд амінокислот легше протікає на фоні водного розчину LiClO_4 (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Експериментально визначені кінетичні параметри електроокиснення амінокислот на фоні водного розчину 0,4М LiClO_4 .

Амінокислоти	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	K , с^{-1}	D , $\text{м}^2/\text{с}$	X_c	X_v	Довжина зв'язку С-С, Нм	ВЗМО, еВ	$E_{1/2}$, В
Гліцин	20,3	$1,86 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	0,32	0,35	0,1558	4,31	1,30
Метіонін	19,7	$9,70 \cdot 10^{-3}$	$9,02 \cdot 10^{-11}$	0,20	0,30	0,1572	2,55	1,28
Аспарагінова кислота	13,6	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$4,37 \cdot 10^{-10}$	0,50	0,20	0,1569	1,04	1,18

На це вказують менші позитивні значення потенціалів розряду амінокислот, менші значення енергії активації та більші значення констант швидкості. Побудовані залежності $\lg i$ - $\lg c$ (рис. 5.16) є також лінійними, що вказує на необоротність процесу.

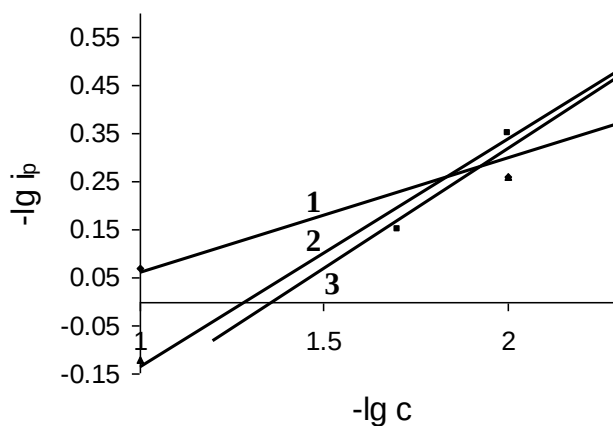


Рис. 5.16 Логарифмічна залежність максимуму сили струму електроокиснення амінокислот від концентрації (рН=12, V - 0,05 В/с, фон- 0,4М LiClO_4) 1. метіонін; 2. гліцин; 3. аспарагінова кислота.

Окрім того, що були проведені вольтамперометричні дослідження, ми дослідили цей процес методом хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом, зокрема, за варіантом “швидкість зміни потенціалу-потенціал $dE/dt-E$ ”. Цей метод експресніший, простіший в апаратурному оформленні в порівнянні з іншими методами змінно-струмової полярографії, які теж дозволяють вимірювати сигнал і фарадеевського, і нефарадеевського процесу. Звідси витікає доцільність використання цього методу в дослідженні окисно-відновних електродних процесів в розчинах органічних речовин, адже переважна більшість їх має помітну поверхневу активність на межі поділу метал-розчин і адсорбційні явища значною мірою визначають їх поведінку в електрохімічних процесах.

Більш точне автоматичне (не візуальне) визначення параметрів полярограм не передбачає застосування осцилографа в електричній схемі полярографа. Натомість використовується комп'ютер із спеціальним програмним забезпеченням. Тому, на нашу думку, назва методу хронопотенціометрія з контрольованим синусоїдним струмом є інформативнішою і сучаснішою.

Нами був досліджений вплив на параметри полярограм $E_{\text{поч}}$ (0,3; 0,6В), концентрації гліцину в межах $5 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ та концентрації аспарагінової кислоти в межах $2 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, інертності середовища (аргонове). Використали початкову анодну поляризацію з розгорткою потенціалу поляризації 1,0В, робочий інтервал поляризації становив 0,3÷1,3В для гліцину та 0,6÷1,6В для аспарагінової кислоти. рН підлужених (NaOH) розчинів фону дорівнював 12,0. З метою стабілізації гідродинамічних умов біля поверхні електрода розчин протікав з швидкістю 0,25см³/хв.

Як для хлоридних розчинів (1М NaCl), так і сульфатних розчинів (0,5М Na₂SO₄) контури фону виходять за межі контурів досліджуваного розчину, якщо концентрація гліцину не перевищує 10^{-2} моль/дм³. Проте різниця між величинами I_{max} значно більша у випадку сульфатних розчинів (рис. 5.17). Крім того, для хлоридних розчинів форми полярограм фону і

гліцину практично не змінюються. Тоді як форма полярограми гліцину на сульфатному фоні, особливо при порівняно високих концентраціях гліцину (10^{-2} моль/дм³), помітно відрізняється від форми полярограми фону. Зокрема, значно зменшується інтервал потенціалів (від $0,6 \div 1,1$ В до $0,9 \div 1,0$ В). Контури фону виходять за межі контурів розчину, а це означає, що dE/dt зменшується, а ємність збільшується, тому що зменшується товщина ПЕШ. Це можна пояснити тільки специфічними змінами у ПЕШ, що пов'язано із механізмом електродного процесу.

Виходячи з вище сказаного впливає, що всі три амінокислоти електроокиснюються з адсорбційного шару. Хронопотенціометричні дослідження підтверджують те, що процеси електроокиснення відбуваються повільно, про це свідчать відсутність на кривих dE/dt , E тих чи інших характерних западин чи зубців (рис. 5.17-5.18).

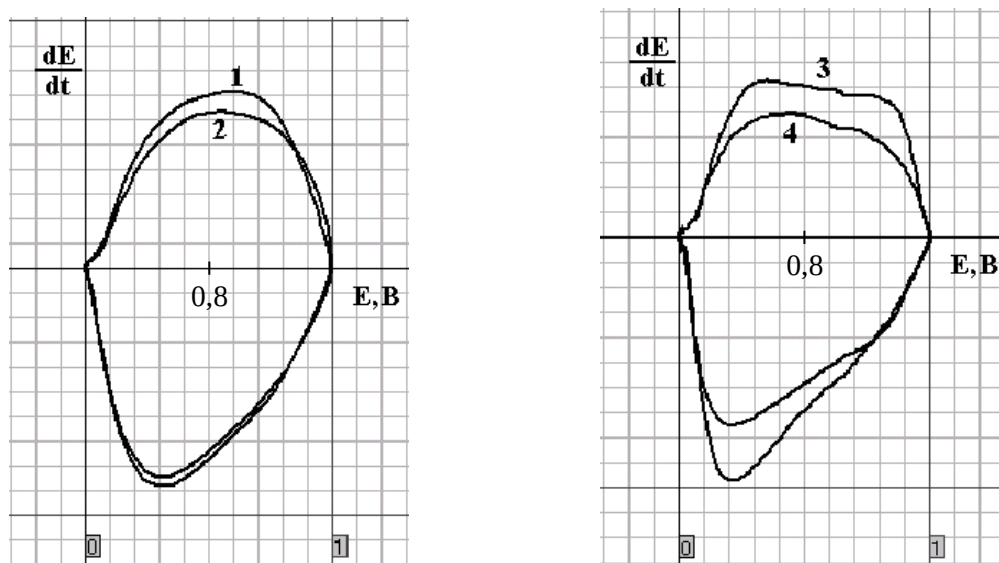


Рис. 5.17 Полярограми 10^{-2} М розчину гліцину ($pH=12,0$, $РП=1,0$ В, $E_{поч}=0,3$ В, протічний електроліт):

1. 1М NaCl; 2. 10^{-2} М гліцин; 3. 0,5М Na₂SO₄; 4. 10^{-2} М.

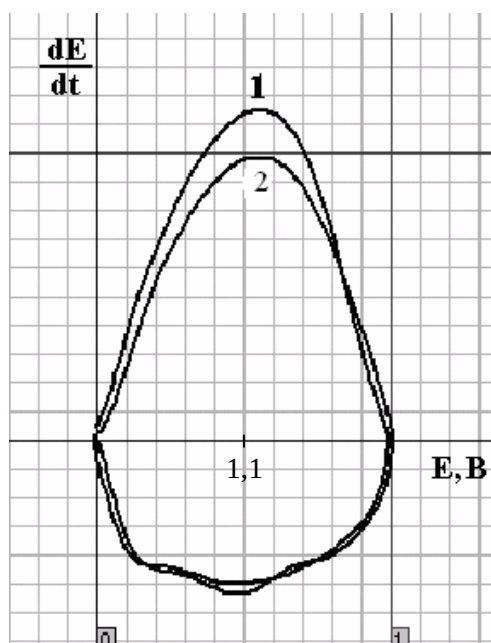


Рис. 5.18 Полярограми розчинів аспарагінової кислоти на фоні 1М NaCl

(АП, $E_{\text{поч}}=0,6\text{В}$, РП=1,0В, рН=12):

1. фон; 4. $2 \cdot 10^{-2}\text{М}$.

Таким чином, проведені дослідження показали, що амінокислоти гарно адсорбуються на поверхні платинового електрода.

ВИСНОВКИ

1. Комплексом електрохімічних методів встановлено, що електроокиснення амінооцтової, аспарагінової кислоти та метіоніну на платині відбувається у лужному середовищі ($\text{pH}=11-12$) необоротно і є багатостадійним процесом. На основі розрахованих кінетичних параметрів (гетерогенної константи швидкості, енергії активації) та виходячи з характеру вольтамперних кривих показано, що механізм електроокиснення амінокислот суттєво залежить від їхньої концентрації, температури розчину, швидкості накладання потенціалу та природи фону. Визначено спільні риси та особливості електрохімічної поведінки амінокислот залежно від їхньої будови.

2. Кінетичні схеми процесу електроокиснення аніонів гліцину, аспарагінової кислоти та метіоніну ідентичні. Всі амінокислоти окиснюються з адсорбованого стану, при цьому процес лімітується першою одноелектронною стадією іонізації, яка відбувається кінетично необоротно. Для аніонів досліджуваних амінокислот не характерний процес утворення димерів, що підтверджено визначенням молярних мас амінокислот.

3. Показано, що продукти багатостадійного процесу електроокиснення амінокислот можуть мати різну природу, залежну від будови вихідної кислоти. Продукти окиснення, в першу чергу, визначають за кількістю карбоксильних груп та за природою гетероатомів, що входять до складу молекул. Результатом електроокиснення гліцину є метановий альдегід, аспарагінової кислоти – гідроксиетаналь, метіоніну - 3-метилсульфонілпропаналь.

4. Вивчено температурну залежність констант швидкості електроокиснення амінокислот і розраховано ефективні енергії активації процесу. Знайдено, що нижчі значення енергії активації спостерігаються у розчинах амінокислот за наявності $0,4\text{M LiClO}_4$ як електроліту, порівняно з $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$, що добре узгоджується зі значеннями потенціалів початку анодного окиснення амінокислот і корелюються із значеннями розрахованих енергій ВЗМО.

5. Вперше методом хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом одержані полярограми водних розчинів гліцину та аспарагінової кислоти, які можуть бути використані для кількісного визначення цих амінокислот. Розроблена методика стандартизації платинового мікроелектрода, що забезпечує одержання достатньо відтворюваних полярограм, похибка полярографічних вимірювань не перевищує 4–5%.

6. Квантово-хімічними розрахунками підтверджено, що електроокиснення амінокислот відбувається поетапно через утворення комплексу радикального типу. Електроокиснення гліцину та метіоніну супроводжується вивільненням двох електронів, аспарагінової кислоти – чотирьох електронів.

7. Отримані експериментальні дані можуть бути застосовані для моделювання окисно-відновних процесів, які відбуваються в живих організмах за участю амінокислот, їх кількісного визначення, а також електрохімічних технологій, які пов'язані із застосуванням амінокислот як допоміжних речовин (електродіаліз, гальваніка та ін.).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Боєчко Ф. Ф. Біологічна хімія : підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Боєчко Ф. Ф. – К : Вища школа, 2-ге вид., перобл. і допов., 1989. – С. 9 – 21.
2. Домбровський А. В. Органічна хімія: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / А. В. Домбровський, В. М. Найдан – К. : Вища школа, 1992. – С. 262 – 272.
3. Ленинджер А. Основы биохимии / А. Ленинджер – М. : Мир, 1985. – Т. 1. – С. 107–136.
4. Несмеянов А.Н., Начала органической химии / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов – М. : Химия, 1969. – Т. 1.– С. 493.
5. Clayden J. Organic Chemistry / J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers. Oxford Univ. Press, 2001. – P. 85 – 102.
6. Fichter F. Electrolysis (non- kolbe) of carboxylic acids / F. Fichter, M. Schmidt, N. Helv // Chim. Acta. – 1920. –V. 3. – P. 704.
7. Takayana Y. Oxidation of aliphatic and aromatic halides / Y.Takayana, N. Harada and Bull Miduno // Chem. Soc. Ipn. – 1937. –V. 12. – P. 342.
8. Weinberg N.L. Electrochemical oxidation of organic compounds / N. L. Weinberg and H.R. Weinberg // Chem. Rev. – 1968. – V. 68. – P. 499.
9. Chrzaszczewska A. Oxidation of organometallic compounds / A. Chrzaszczewska, B. Bielawski, L. Towarz, N. Wydzial // Acta chim. – 1958. – V. 3. – P. 87.
10. Krishnan S. Oxidation N-Nitroso-2-methylpiperidine and methylglucoside / S. Krishnan, V. Vyas // J. Solut. Chem. – 2002. – V. 11.– P. 1215 – 1225.
11. Институт химии КНЦ УрО РАН. Способ получения сульфоксидов / [Кучин А. В., Рубцова С. А., Карманова и др.] – № 2139275, заявл. 29. 06. 98; опубл. 10.10.99, бюл. № 28.
12. Сютер Ч. М. Химия органических соединений серы / Ч. М. Сютер – М. : 1951.– Ч. 2. – С. 195 – 240.
13. Чабан В. В. Роль инерционных эффектов и межчастичных взаимодействий во вращательно-трансляционной динамике молекул

диметилсульфоксида в чистом растворителе и растворах Li^+ / В. В. Чабан, О. Н. Калугин // Химическая физика. – 2006. – Т. 6. – № 25. – С. 3 – 12.

14. Джилберт Э. Е. Сульфирование органических соединений / Джилберт Э. Е. ; пер. с англ. Е. В. Брауде, А. И. Гершеневича; [под ред. А. И. Гершеневича]. – М. : Изд-во Химия. – 1969. – 414с.

15. Аристов И. В. Механизмы электротранспорта в системах ионообменная мембрана-раствор аминокислоты / И. В. Аристов, О. В. Бобрешова, С. Я. Елисеев., П. И. Кулинцов // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 365.

16. Зизевских О. В. Хронопотенциометрический метод исследования электроосмоса в системах с ионообменными мембранами и растворами лизина / О. В. Зизевских, Л. А. Новикова, П. И. Кулинцов, О. В. Бобрешова // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 8. – С. 1016 – 1019.

17. Карташова Т. В. Электроокисление моноаминоуксусной кислоты на платине / Т. В. Карташова, Е. В. Бобринская., А. В. Введенский., Н. Б. Морозова // Электрохимия органических соединений Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений “ЭХОС-2006” Юж.-рос. гос. техн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск : ООО НПО «Темп» , 19 – 22 сент., 2006 г. : тез. докл. – XVI ., 2006. – С. 23.

18. Скрипникова Е. В. Роль аспарагиновой кислоты в процессе анодного окисления меди / Е. В. Скрипникова, С. А. Калужина, Ю. С. Косарева // Электрохимия органических соединений Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений “ЭХОС-2006” Юж.-рос. гос. техн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск : ООО НПО «Темп» , 19 – 22 сент., 2006 г. : тез. докл. – XVI ., 2006. – С. 130.

19. Громова В. Ф. Исследование адсорбции аминокислот на медном катоде в присутствии кислорода / В. Ф. Громова, Г. С. Шаповал, И.Е. Миронюк // Электрохимия органических соединений Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений “ЭХОС-2006” Юж.-рос. гос. техн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск : ООО НПО «Темп» , 19 – 22 сент., 2006 г. : тез. докл. – XVI ., 2006. – С. 146.

20. Годжаев Н. Квантово-химические расчёты электронной структуры аминокислотных остатков- пролина и L-, D- изомеров аспарагиновой кислоты / Н. Годжаев, И. Алиев // Журнал университета Кавказ. Серия Естествознания и техника. – 2006. – № 17. – С. 99 – 106.
21. Исаев В. А. Кислотно-основные свойства аминокислотной кислоты в водно-изопропанольном растворителе / В. А. Исаев, Н. В. Ганичева, В. А. Шарнин // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 12. – С. 2151 – 2153.
22. Березин Н. Б. Электрохимическое восстановление комплексов цинка из глицинатных растворов / [Н. Б. Березин, К. А. Сагдеев, Н. В. Гудин и др.] // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 2. – С. 228 – 231.
23. Загородных Л. А. Влияние гетерогенной реакции протонирования на транспорт аминокислоты в системах с катионитовыми мембранами и солянокислыми растворами глицина / [Л. А. Загородных, О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов., И. В. Аристов] // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 68 – 72.
24. Dogan Alev. Potentiometric studies on some α -amino acid-Schiff bases and their manganese (III) complexes in dimethyl sulfoxide-water mixtures at 25°C / Alev Dogan, Sakiyan Iffet, Kihc Esma // J. Solut. Chem. – 2004. – № 12. – P. 1539 – 1547.
25. Карташова Т. В. Адсорбция аниона моноаминоуксусной кислоты на платинированной платине / Т. В. Карташова, Е. В. Бобринская, Н. Б. Морозова // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии Всероссийской конференции молодых учёных, 15 – 18 мая, 2005г. : тез. докл. – 5., 2005. – С. 87.
26. Карташова Т. В. Адсорбция и электроокисление моноаминоуксусной кислоты на платинированной платине / Т. В. Карташова, А. В. Введенский, Е. В. Бобринская // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7. – № 3. – С. 255 – 263.

27. Kartashova T. V. Adsorption and anodic oxidation of glycine on platinum / T. V. Kartashova, E. V. Bobrinskaya, A.V. Vvedenskii // 4th Baltic Conference on Electrochemistry : abstr. of the Int. Conf., Greifswald (Germany), 13 – 16 March 2005. – Greifswald (Germany), 2005. – V. 1. – P. 7635.
28. Kartashova T. V. Adsorption and electrooxidation monoaminoacetic acids the smooth and platinized platinum in the alkaline media / T. V. Kartashova, E. V. Bobrinskaya, A. V. Vvedenskii // The 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry : Abstr. of the Int. Conf., Busan (Korea), 25 – 30 Sept., 2005. – Busan (Korea), 2005. – P. 1069.
29. Kartashova T. V. Electrochemical behaviour of glycine on an Pt (Pt) electrode in alkaline solution / T. V. Kartashova, E. V. Bobrinskaya, A. V. Vvedenskii // Kinetics of Electrode Processes : Abstr. of 8th Int. Frumkin Symp., Moscow, 18 – 22 Okt., 2005. – M., 2005. – P. 170.
30. Кинетика анодного окисления α -аминопропионовой кислоты на Pt-электроде / Е. В. Петренко, Т. В. Карташова, Е. В. Бобринская, А. В. Введенский // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах : ФАГРАН – 2006 : материалы III Всерос. конф., Воронеж, 10 – 15окт., 2006 г. – Воронеж, 2006. – Т. 1. – С. 84 – 85.
31. Vvedenskii A.V. Adsorption of anion of glycine on smooth and platinized platinum electrodes / A. V. Vvedenskii, E.V. Bobrinskaya, T.V. Kartashova // 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry : Abstr. of the Int. Conf., Edinburg (UK), 25 Aug.-1 Sept. 2006. – Edinburg (UK), 2006. – P. 87.
32. Vvedenskii A.V. Electrochemical oxidation of monoaminoacetic acid on platinum / A.V. Vvedenskii, E.V. Bobrinskaya, T.V. Kartashova // 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry : Abstr. of the Int. Conf., Edinburg (UK), 25 Aug.-1 Sept. 2006. – Edinburg (UK), 2006. – P. 88.
33. Паршина А. В. Межфазная разность потенциалов в системе анионообменная мембрана – щелочной раствор глицина / А. В. Паршина, Н.

- Г. Дьячкова, Л. А. Загородных, О. В. Бобрешова // Труды молодых учёных 2005, 19 – 22 декабря, 2005г. : тез. докл. –1 – 2., 2005. – С. 75 – 76.
34. Jiang J. Electrochemical reversibility glicine of graphite oxide / J. Jiang, F. Beck, H. Krohn // J. Indian Chem. Soc. – 1989. – V.66. – № 4. – P. 603 – 609.
35. Лежава Т. И. Влияние pH на коэффициент диффузии ионов Cu(II) в водных растворах глицина и β -аланина / Т. И. Лежава, Н. Ш. Ананиашвили, М. П. Кикабидзе, Н. О. Бердзенишвили // Электрохимия. – 2001. – Т. 37.– № 12. – С. 1496 – 1498.
36. Исаева В. А. Кислотно-основные равновесия в водно-ацетоновых и водно-этанольных растворах глицина / В .А. Исаева, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов, И. А. Баранова // Журнал физической хими. – 1996. – Т .70. – № 8. – С. 1421 – 1423.
37. Старобинец Г. Л. Оценка энергии переноса α -аминокислот из воды в водно-этанольные растворы / Г. Л. Старобинец, Ф. Н. Капуцкий, Т. Л. Юркштович, Т. И. Борщевская // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70. – № 7. – С. 1307 – 1310.
38. Shuang Shao. Entalpiynie co-operations between eight types of amino acid and urea / Shao Shuang // Acta chim. sin. – 2000. –Т. 58. – № 10. – С. 1240 – 1246.
39. Исаева В. А. Определение константы диссоциации простых аминокислот потенциометрическим методом в смеси с водой / В. А. Исаева, С. Ф. Леденков., В. А. Шарнин, В. А. Шорманов // Кординационная Химия. – 1995. – Т. 21. – № 5. – С. 396.
40. Соцкая Н. В. Кинетика электрохимического восстановления комплексов никеля с глицином / Н. В. Соцкая, Л. Ю. Демина, Ю. Б. Шамарина, О. В. Бочарова // Вестник ВГУ. Серия химия и биология. – 2001. – № 1. – С. 177 – 181.
- 41.Стрельникова О. Ю. Механизмы ионного транспорта в водных растворах аминокислот различных концентраций / О. Ю. Стрельникова, И. В. Аристов,

- О. В. Бобрешова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т. 1. – № 3. – С. 362 – 366.
42. Аристов И. В. Подвижности ионов глицина и аланина в солянокислых водных растворах при 25°C / И. В. Аристов, О. В. Бобрешова, С. Я. Елисеев, П. И. Кулинцов // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 365 – 368.
43. Кулинцов П. И. Механизмы электротранспорта в системах ионообменная мембрана-раствор аминокислоты / [П. И. Кулинцов, О. В. Бобрешова, И. В. Аристов и др.] // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 361 – 364.
44. Kublanovsky V. Electrochemical properties of cis- and trans-isomers of bis(glycinato) palladium(II) complexes / V. Kublanovsky, V. Nikitenko, N. Chornenka // Annul Meeting of the International Society of Electrochemistry “Electrochemistry: From Nanostructures to Power Plants”, Thessaloniki. – 2004. – P. 519.
45. А. И. Лыткин. Тепловые эффекты диссоциации N,N-бис (карбоксил-метил) аспарагиновой кислоты / [А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, И. А. Румянцева и др.] // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 4. – С. 583 – 587.
46. Шапошник В. А. Облегчённая электромиграция биполярных ионов в растворах глицина через ионоселективные мембраны / В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, А. Ю. Текучев, И. Г. Лущик // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 195 – 201.
47. Стрельникова О. Ю. Электротранспорт в водных растворах аминокислот / О. Ю. Стрельникова, И. В. Аристов, О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов, Л. В. Степаненко // Вестник ВГУ. Серия химия и биология. 2001. – № 1. – С. 182 – 186.
48. Смирнов В. И. Сольватация глицина и его олигомеров в смешанном растворителе вода-ацетонитрил при 298.15K / В. И. Смирнов, В. Г. Баделин // Журнал физической химии. – 2005. – Т. 79. – № 4. – С. 684 – 687.

49. Туманова Е. А. Электрохимическое растворение платины в присутствии некоторых аминокислот / [Е. А. Туманова, С. А. Королёв, В. И. Ложкин и др.] // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – № 12. – С. 1499 – 1502.
50. Туманова Е. А. Адсорбция некоторых аминокислот и дипептидов на платиновом электроде / Е. А. Туманова, А. Ю. Сафронов // Электрохимия. – 1998. – Т. 34. – № 2. – С. 170 – 174.
51. Худякова Р. В. Электрохимическое поведение гистидина на золоте / Р. В. Худякова, С. В. Солошко, А. Ю. Сафронов // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 10. – С. 1165 – 1168.
52. Анисимова Л. С. Определение органических соединений серы методом инверсионной вольтамперометрии / Л. С. Анисимова, В. С. Катюхин // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 38. – № 1. – С. 130 – 135.
53. Фриман Г. К. Комплексы металлов с аминокислотами и пептидами. Неорганическая химия / Г. К. Фриман; под ред. Г. М. Эйхгорна : Мир. – 1978. – Т. 1. – С. 151 – 204.
54. Туманова Е. А. Основные закономерности механизма электрохимического взаимодействия серосодержащих аминокислот с поверхностью платинового электрода при анодной поляризации / Е. А. Туманова, А. Ю. Сафронова, А. В. Капустин // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 9. – С. 1127 – 1130.
55. Vodraska J. Electrooxidation of amino acid at high potentials on a nickel electrode / J. Vodraska, J. Stibor, M. Janda // Chemické listy. – 1984. – V. 78. – P. 803 – 807.
56. Гроггер К. А. Электрохимическое окисление органилдисульфидов-производных изоциануровой кислоты / К. А. Гроггер, С. Ф. Фаттахов, В. В. Жуйков, М. М. Шулаева, В. С. Резник // Журнал органической химии. – 2005. – Т. 75. – № 3. – С. 422 – 429.
57. Eds. H. Lund. Organic Electrochemistry / Eds. H. Lund, O. Hammerich. New York.: Marcel Dekker. – 2000. – P. 621– 625.

58. Encyclopedia of Electrochemisrty / Ed. A. Bard. New York. : J. Wiley. – 2003. – V. 8. – P. 1.
59. Bontempelli G. Electrolysis of the ceclohenone-sodium bisulfite addition product / G. Bontempelli, F. Magno, G.-A. Mazzocchin // J. Electroanal. Chem. – 1973. – V. 42. – № 1. – P. 57– 60.
60. Bewick A. Reactions of formation of the unsaturated **connections** with elektrofilnimy intermediatames / A. P. Bewick, D. E Coe., J. M. Mellor, W. M. Owton // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 1985. – № 5. – P. 1033 – 1037.
61. Linders C. R. Oxidation of biological disulfidov / C. R. Linders, G. J. Patriarche, J. M. Kaufmann, G. G. Guibault // Anal.Lett. – 1986. – V. 19. – № 1– 2. – P. 193 – 196.
62. Краснов К. С. Физическая химия: учеб. для вузов / [Краснов К. С, Воробьёв Н. К., Годнев И. И. и др.]; [под. ред. К.С. Краснова] – [2-е изд.], перераб. и доп. – М. : Высш. шк, 1995. – С. 199 – 205.
63. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія: підруч. / Л. І. Антропов; пер. з рос. В. П. Ріжко. – К. : Либідь, 1993. – С. 432 – 437.
64. К. Феттер. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Изд-во «Химия», 1967. – С. 185.
65. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / Делахей П. –М. : Мир, 1967. – С. 278 – 285.
66. Дамаскин Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику: учеб. пособие для вузов / Дамаскин Б. Б. Петрий О. А.; под. ред. А. Н. Фрумкина. – М. : «Высш. школа», 1975. – С.157 – 159.
67. Городинский А. П. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза / А. П. Городинский – К. : Наукова думка, 1988. – С. 4 – 18.
68. Dr. J. Heyrovsky. Oszillographische Polarographie Mit Wechselstrom / Dr. J. Heyrovsky and Dr. R. Kalvoda. Berlin, 1960. – P. 195.
69. Dr. R. Kalvoda. Technika Oscilografickych mereni / Dr. R. Kalvoda. SNTL, Praga, 1963. – P. 3 – 4, 14 – 27, 116 – 117, 128 – 131, 134 – 151.

70. Делимарский Ю. К. Полярография на твердых электродах / Делимарский Ю. К., Скобец Е.М. – К.: Техника, 1970. – С.134.
71. Майрановский С. Г. Полярография в органической химии / С. Г. Майрановский, Я. П. Страдынь, В. Д. Безуглый – Л. : Химия, 1975. – С. 358.
72. Гейровський Я. Основы полярографии / Я. Гейровський, Я. Кута. – М. : Мир, 1965. – С. 11, 42, 468 – 499.
73. Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии / А. М. Бонд пер. с англ.; [под. ред. Жданова С. И.] – М. : Химия, 1983. – С. 12 – 14, 193 – 260, 247 – 281.
74. Белый О. В. Применение полярографии с заданным синусоидальным током для количественного определения гидрохинона / О. В. Белый, Р. Л. Галаган, Е. А. Лут, В. Н. Бочарникова, А. П. Хомич : материалы научно-практической конференции [“Перспективные разработки науки и техники”, Химия], (Белгород, 19 – 21 окт. 2004) / Руснаучкнига, Наука и образование. Днепропетровск. – Т. 9.– С. 3 – 7.
75. Галаган Р. Л. Про відтворюваність полярограм, одержаних методом хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом, при комп’ютерній їх реєстрації / Р. Л. Галаган., О. П. Хомич, О. А. Лут, Л. М. Біла, В. М. Бочарнікова и др. : materiales II miedzynarodowej naukowe-praktycznej konferencji [“wykszta cenie i nauka bez granic-2005, Chemia I chemiczne technologie], (Premishl- Praga, 14 – 17 oct. 2005. – V. 12).
76. Білий О. В. Про застосування осцилографічної полярографії на твердих електродах / О. В. Білий., Р. Л. Галаган, Л. М. Біла, Т. В. Гуржій // Фармацевтичний журнал. – 1981. – № 6. – С. 45.
77. Безуглый В.Д. Полярография в химии и технологии полимеров / В. Д. Безуглый [3- е изд], перер. и дополн. – 1989. – С. 256.
78. Хазанова О. А. Электроокисление органических веществ на платиновом электроде / О. А. Хазанова, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий // Докл. АН СССР, 1965. – № 5. – Т. 9. – С. 588 – 596.

79. Гороховская В. И. Практикум по осциллографической полярографии / В. И. Гороховская, В. М. Гороховский. – М. : Высшая школа, 1973. – С. 35–37, 44 – 45, 94 – 101.
80. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Степанов Н. Ф. – М. : Мир, 2001. – С. 17– 69.
81. Жидомиров Г. М. Квантово-химические расчёты магнитно-резонансных параметров / Жидомиров Г. М. Счастнев П. В., Чувылкин Н.Д. – Новосибирск : Наука, 1978. – С. 33 – 45.
82. Овчинников К. Л. Квантово-химическое реакции образования иминов из амидов алифатических дикарбоновых кислот / К. Л. Овчинников, А. В. Колобов, Г. К. Красовская, Е. Р. Кофанов // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т. 49. – № 3. – С.103 – 105.
83. Минаева В. А. Расчёт молекулярной структуры тиамин методом МО ССП в приближении РМ3 / В. А. Минаева, И. И. Лыженкова, В. И. Бойко // Украинский химический журнал – 2001. – Т. 67. – № 11.– С. 48 – 53.
84. Просочкина Т. Р. Квантово-химические расчеты молекул (Пакет программ Hyper Chem), / Т. Р. Просочкина, Е. А. Кантор / Уфа : изд-во УГНТУ, 2003.
85. Мельник Д. О. Вибір оптимального наближення для квантовохімічного розрахунку електронної будови макромолекул / Д. О. Мельник, О. В. Шийчук. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3. – № 2. – С. 346 – 351.
86. Назмутадинов Р. Р. Квантово-химический подход к описанию процессов переноса заряда на межфазной границе метал - раствор: вчера, сегодня, завтра / Р. Р. Назмутадинов // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – С. 131 –135.
87. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер – М. : Мир, 2001. – 532 с.
88. Є. Ковальчук. Основи квантової хімії / Є. Ковальчук. – К., 1996. – С. 49 – 60.

89. Борисов П. В. Квантово-химическое изучение реакции образования γ -лактонов из непредельных циклических дикарбоновых кислот / П. В. Борисов, К. Л. Овчинников., А. В. Колобов // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2004. – Т. 47. – № 6. – С. 33 – 35.
90. Ханина Р. М. Электроды в инверсионной электроаналитической химии / Р. М. Ханина, В. П. Татоуров, Х. З. Брайнина // Зав. лаб. – 1988. – Т. 54. – № 2. – С. 1– 13.
91. Ханова Л. А. Восстановление кислорода на амальгмированных платиновых электродах, покрытых монослоями цетилового спирта и стеариновой кислоты / Л. А. Ханова // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 10. – С. 1230 – 1235.
92. Скобец Е. И. Амальгмированный дисковый платиновый электрод в осцилополярографии с заданным током / Е. И. Скобец, В. И. Шаповал // Украинский химический журнал – 1960. – № 26. – С. 446 – 451.
93. Скобець Е. А. Амальгмований срібний електрод в осцилополярографії із заданим змінним струмом / Е. А. Скобець, В. А. Чорний // ДАН УРСР. – 1964. – № 11. – С. 1491 – 1495.
94. Lee S. H. Choice of ionoselektivnih electrodes in an electrolysis / S. H. Lee, H. M Cheong., C. E. Tracy, A. D. Mascarenhas, D. K. Benson // Electrochim. Acta. 1999. – V. 44. – P. 3111– 3115.
95. Структурная химия углерода и углей / под. ред. И. Касаточника – М. : Наука, 1969. – С. 307
96. Горчакова М.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах / М. А. Горчакова, В. В. Хабалов / материалы Всесоюзного симпозиума, (Докл. Тарту, 3 – 5 лют. 1978 г.) / Тарт. ун-т. – С. 48.
97. Теория обратимого электродного процесса на ртутно-пленочном электроде в условиях катодной и анодной вольтамперометрии при линейном изменении потенциала / Б. Ф. Назаров, А. Г. Стромберг, Е. В. Ларионова : материалы 7 Всерос. науч. конф. [Аналитика Сибири и Дальнего Востока], (Новосибирск, 11–16 окт. 2004 г.) / Новосибирск, 2004. – С. 116.

98. Образцов В. Б. Адсорбция пропилового спирта на обновляемом поликристаллическом кадмиевом электроде / В. Б. Образцов, Ю. А. Парфенов, Ф. И. Данилов // Электрохимия. – 1991. – Т. 27. – № 8. – С. 980 – 985.
99. Sathyanarayana S. Mechanism of adsorption effects on electrode kinetics. Part I. Selection rules in the case of low coverage by molecular surfactants / S. Sathyanarayana // J. Electroanal.Chem. – 1974. – V. 50. – P. 195 – 209.
100. Conway B. E. Influence of overstrain of oxygen on adsorption of organic matters / B. E. Conway // Progr. Surface Sci. – 1995. – V. 49. – № 4. – P. 331–452.
101. Электрохимия органических соединений / под ред. Томилова А. П., Феоктистова Л. Г.; пер. с англ. – М. : Мир, 1976. – С. 9, 10, 84 – 107.
102. Тюрин Ю. Г. Влияние состава раствора на свойства окисных пленок, образующихся на платиновом аноде при высоких положительных потенциалах / Ю. Г. Тюрин, Г. Ф. Володин, В .А.Смирнова, Ю. В. Баталова // Электрохимия. – 1973. – Т.4. – № 9. – С. 532–536.
103. Органическая электрохимия / [М. Бейзер, Х. Лунд.], пер. с англ. В. А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова. – М. : Химия, 1988. – 456 с. (В 2 кн., кн. 1).
104. Химия. Справочное руководство / пер. с немецкого под редакцией Ф. Г. Гаврюченкова и др. –Л. : Химия, 1975. – С. 347.
105. Дюга Г. Биоорганическая химия / Г. Дюга, К. Пенні –М. : Мир, 1983. – С. 26.
106. Білий О. В. Дослідження водних розчинів гідрохінону методом осцилополярографії із заданим змінним струмом / [О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Н.Є. Карловська та ін.] // Українська конференція ”Домбровські читання-2003”, Черкаси, 26 – 28 травня. 2003 р. : тези допов. – 2003. – С. 64.
107. Галаган Р. Л. Тверді мікроелектроди в осцилополярографії водних розчинів фармпрепаратів / [Р. Л. Галаган , Л. М. Біла, Т. І. Нелень та ін.] Матеріали сьомої міжнародної науково-практичної конференції ”Наука і

освіта 2004”. Хімія і хімічні технології. – Т.52, м. Дніпропетровськ. – С. 130 – 132.

108. Білий О. В. Електрохімічні дослідження водних розчинів гліцину / О. В. Білий, О. А. Лут // Десята наукова конференція ”Львівські хімічні читання 2005”, 25 – 27 травня. 2005р. : тези допов. – Х., 2005. – С. Ф 82.

109. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М. : Едиториал УРСС, 2001. – С. 463 – 856

110. Мінаєва В. О. Математична обробка даних хімічного експерименту / Мінаєва В. О., Бочарнікова В. М, Григоренко Т. А. – Черкаси, вид. відділ ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2003. – 208 с.

111. Білий О. В. Потенціодинамічне та осцилополярографічне дослідження водних розчинів гліцину / О. В. Білий, О. А. Лут // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2006. – № 47. – С. 295 – 301.

112. Томилов А. П. Электрохимия органических соединений / А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин – Л. : Химия, 1968. – С. 389.

113. Лут О. А. Квантово-хімічний підхід до електрохімічного процесу окиснення гліцину / О. А. Лут, О. В. Білий // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2007. – №. 48. – Ч. 2. – С. 108 – 112.

114. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков органиков / Э. Стрейтвизер - М. : Мир, 1965. – С. 235 – 247.

115. Марч. Дж. Органическая химия / Дж. Марч. Углублённый курс для университетов и химических вузов; пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – С. 225 – 226 . – (Серия: “Реакции, механизмы и структура” : в 4-х кн., кн. 1).

116. Боголицын К. Г. Исследование влияния состава растворителя на окисление ванилина и гваякола на платиновом электроде / К. Г. Боголицын, Н. Л. Иванченко, Е. Ф. Потапова, А. Н. Шкаев // Химия растительного сырья. – 2006. – № 1. – С. 11–14.

117. Армстронг Ф. Я. Вольтамперометрия белковых пленок: выяснение механизмов биологического окисления и восстановления / Ф. Я. Армстронг // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 1. – С. 58 – 73.
118. Страдынь Я. Анодная вольтамперометрия производных фенола и тиафенола / Я. Страдынь, Б. Гасанов // Латвийский химический журнал. – 2002. – № 2. – С. 169 – 185.
119. Mohiner D. M. Electrolysis of alifaticeskikh aminov and amino acid in **water** solutions / D. M. Mohiner, R. N. Agams, W. I. Argersinger. J. I. Am / Chem. Soc. 1962. – V.84. – P. 3618 – 3622.
120. Аристов И. В. Ионизация глицина и L-аланина в смешанном водном растворе / И. В. Аристов, О. В. Боборешова, О. Ю. Стрельникова // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 5. – С. 633 – 636.
121. Аристов И. В. Подвижности ионов глицина и аланина в солянокислых растворах при 25°C / И. В. Аристов, О. В. Боборешова, С. Я. Елисеев, П. И. Кулинцов // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 361–364.
122. Лут О. А. Потенціодинамічне та квантово-хімічне дослідження електроокиснення метіоніну на платиновому електроді у водних лужних розчинах / О. А. Лут, О. В. Білий // «Наукові записки» Тернопільського педагогічного національного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія хімічна. – 2007. – № 11. – С. 36 – 40.
123. Лут О. А. Електроокиснення амінокислот на платиновому електроді в лужних розчинах / О. А. Лут, О. В. Білий // Украинский химический журнал – 2008. – Т. 74. – № 4. – С. 97 – 100.
124. Мулдахметов З. М. Квантовая электрохимия алкалоидов / З. М. Мулдахметов, Ж. Ж. Журинов, Б.Ф. Минаев – Алма-Ата: Наука, 1986.– С. 82 – 83.
125. Pople J. A. Approximate self-consistent molecular-orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap / J. A. Pople, D. I. Boverige, P. A. Dobosh // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 47. – P. 2026 – 2030.

126. Бурштейн К. Я. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П.П. Шорыгин. – М. : Наука, 1989. – С. 75 – 79.
127. Клопман Г. Методы пренебрежения дифференциальным перекрыванием в теории молекулярных орбиталей / Г. Клопман, Р. Ивэнс // Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. – М. : Мир, 1980. – Т. 1. – С. 47– 93.

Додаток А

Розрахунок кінетичних параметрів анодного окиснення гліцину

Таблиця А.3.1

Експериментальні значення сили струму, концентрації, швидкості накладання потенціалу електроокиснення 0,1М гліцину на фоні 0,5М Na₂SO₄ .

I _p , мА	ν, В/с	lg I	lg ν	ν ^{1/2}
0,72	1·10 ⁻²	-0,143	-2,00	0,10
0,90	2·10 ⁻²	-0,046	-1,69	0,14
1,32	5·10 ⁻²	0,121	-1,30	0,22
2,15	2·10 ⁻¹	0,326	-0,69	0,45

$$x_v = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg \nu} \right)_{t,c} ; x_v = \frac{0,326 - 0,121}{-0,69 - (-1,3)} = \frac{0,21}{0,6} = 0,35$$

Таблиця А.3.2

Вплив концентрації гліцину на значення сили струму, визначених за максимумами на вольтамперометричних кривих .
(фон 0,5М Na₂SO₄)

c(Gly), моль/дм ³	lg c	I _p , мА	lg I _p
10 ⁻¹	-1,0	1,32	0,12
10 ⁻²	-2,0	0,60	-0,22
10 ⁻³	-3,0	0,30	-0,52
5·10 ⁻³	-2,3	0,40	-0,40

$$x_c = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg c} \right)_{v,t} ; x_c = \frac{0,12 - (-0,52)}{-1 - (-3)} = \frac{0,64}{2} = 0,32 , \text{ процес необоротний}$$

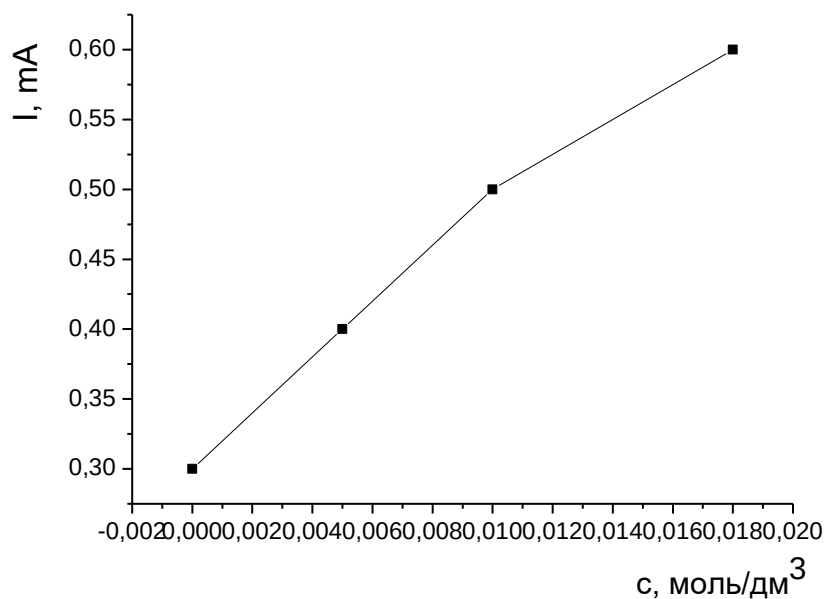


Рис. А.3.1 Залежність сили струму максимуму від концентрації гліцину в розчині на фоні 0,5M Na₂SO₄.

Коефіцієнт кореляції становить 0,99036. За допомогою комп'ютерної програми *Origin 7.0* було розраховано рівняння прямої градувального графіка звідки:

$$i = 0,38285 \pm 0,0653 + 9,47057 \pm 1,29784 \cdot C \quad (\text{мг/см}^3). \quad (\text{A.1})$$

Використовуючи рівняння (А.1) легко знайти вміст аніонів гліцину в об'ємі досліджуваного розчину. Поріг визначення складає:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot 0,38285}{9,47057} = 0,1213 \quad (\text{мг/см}^3).$$

Таблиця А.3.3

Експериментально розраховані кінетичні параметри електроокиснення гліцину на фоні 0,5М Na₂SO₄ .

c(Gly) моль/см ³	V, В/с	V ^{0,5}	i _p , мА/см ²	i _p /V ^{0,5}	E _p , В	E _{p/2} , В	Δ E, В
10⁻⁴	0,20	0,4472	15,57	34,82	2,08	1,65	0,43
	0,05	0,2236	9,43	42,17	1,89	1,60	0,29
	0,02	0,1414	6,43	45,47	1,85	1,55	0,30
10⁻⁵	0,20	0,4472	2,57	5,75	1,74	1,52	0,22
	0,05	0,2236	2,14	9,57	1,74	1,52	0,22
	0,02	0,1414	1,86	13,16	1,75	1,52	0,22
5·10⁻⁶	0,20	0,4472	3,29	7,36	1,77	1,46	0,31
	0,05	0,2236	2,86	12,79	1,77	1,46	0,31
	0,02	0,1414	2,29	16,20	1,77	1,46	0,31

Таблиця А.3.4

Значення сили струму та потенціалу, визначених за вольтамперометричними кривими в 0.1М розчині гліцину на 0,5М Na₂SO₄ .

<i>I</i> _{max} , мА	<i>I</i>	E, В
1,32	0,18	1,35
1,32	0,31	1,43
1,32	0,60	1,58
1,32	0,80	1,65
1,32	1,10	1,75

$$\ln \frac{I}{I_{ep} - I};$$

$$1) \quad \ln \frac{0,18}{1,32 - 0,18} = -1,85; \quad 2) \quad \ln \frac{0,31}{1,32 - 0,31} = -1,18;$$

$$3) \quad \ln \frac{0,60}{1,32 - 0,60} = -0,18; \quad 4) \quad \ln \frac{0,8}{1,32 - 0,8} = 0,43;$$

$$5) \quad \ln \frac{1,1}{1,32-1,1} = 1,61.$$

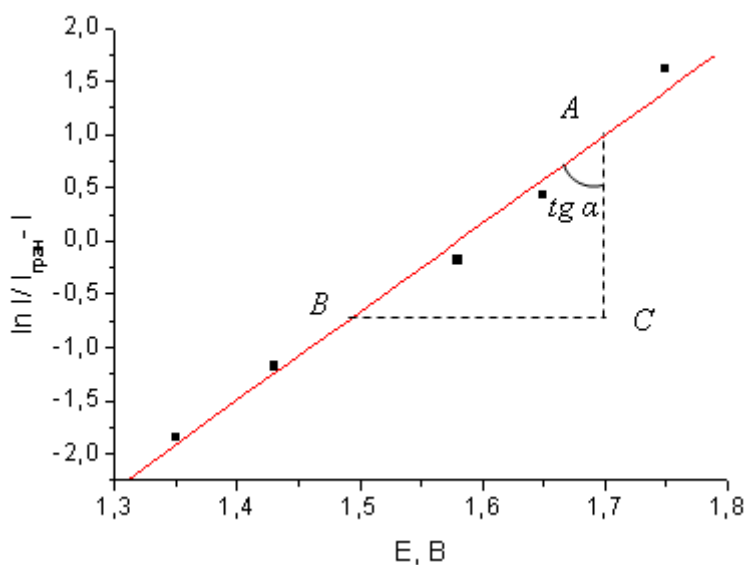


Рис. А.3.2 Залежність $\lg \frac{I}{I_{sp} - I}$ від потенціалу E для 0,1М розчину гліцину.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AC} = \frac{0,75}{0,37} = 2$$

Розрахунок коефіцієнта дифузії та константи швидкості для 0,1М розчину гліцину на фоні 0,5М Na_2SO_4

$$E_p - E_{p/2} = -1,857 \frac{RT}{\alpha n_a F} \quad (\text{A.1})$$

$$\alpha n_a = \frac{0,048}{E_p - E_{p/2}} \quad (\text{A.2})$$

$$\lambda_{na} = \frac{0,048}{E_p - E_{p/2}} = \frac{0,048}{1,89 - 1,6} = 0,166$$

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 \cdot n (\alpha n_2)^{1/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot c^0 \cdot \nu^{1/2} \quad (\text{A.3})$$

$$0,00132 = 3,01 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,166} \cdot 0,14 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{0,05};$$

$$0,00132 = 0,3371 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^{-4} \cdot 0,22;$$

$$0,00132 = 0,0742 \cdot 10 \cdot \sqrt{D};$$

$$0,00132 = 0,742 \cdot \sqrt{D}$$

$$\sqrt{D} = \frac{0,00132}{0,742} = (0,0018)^2 = 3,24 \cdot 10^{-6}$$

$$K_0 = \frac{nF}{RT} \cdot v, \text{ де } v - \text{ швидкість накладання; } \left(\frac{F}{RT} = 38,94 \right) \quad (\text{A.4})$$

$$K_0 = \frac{2 \cdot 96500}{8,14 \cdot 298} \cdot 0,05 = 3,89$$

$$K_0 = 3,89$$

$$K = 3,89 \cdot e^{\frac{-\alpha n \cdot F \cdot E_i}{RT}} \quad (\text{A.5})$$

$$K = 3,89 \cdot e^{-0,166 \cdot 38,94 \cdot 0,8}$$

$$K = 3,89 \cdot e^{-5,17}$$

$$\ln K = \ln 3,89 - 5,17 \ln e$$

$$\ln K = 1,36 - 5,17$$

$$\ln K = -3,81$$

$$K = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

Розрахунок коефіцієнта дифузії та константи швидкості для 0,1М
розчину гліцину на фоні 0,4М LiClO₄

За рівняннями (A.1) та (A.2) знаходимо

$$\lambda_{na} = \frac{0,048}{E_p - E_{p/2}} = \frac{0,048}{1,62 - 1,2} = 0,12$$

Аналогічно, за рівнянням (A.3) знаходимо коефіцієнт дифузії:

$$0,00134 = 3,01 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,12} \cdot 0,14 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{0,05};$$

$$0,00134 = 0,2528 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^{-4} \cdot 0,22;$$

$$0,00134 = 0,0556 \cdot 10 \cdot \sqrt{D};$$

$$0,00134 = 0,556 \cdot \sqrt{D};$$

$$\sqrt{D} = \frac{0,00134}{0,556} = (0,00241)^2 = 5,81 \cdot 10^{-6}.$$

Аналогічним чином за рівняннями (А.4) і (А.5) знаходимо константу швидкості:

$$K_0 = 3,89$$

$$K = 3,89 \cdot e^{-0,12 \cdot 38,94 \cdot 0,6}$$

$$K = 3,89 \cdot e^{-3,04}$$

$$\ln K = \ln 3,89 - 3,04 \ln e$$

$$\ln K = 1,36 - 3,04$$

$$\ln K = -1,68$$

$$K = 1,86 \cdot 10^{-1}$$

Таблиця А.3.5

Експериментальні дані $I_{\max}$ для 1М фонового розчину NaCl.

$I_{\max}$	X	$\bar{S}$	σ	$S_{\bar{X}}$	$t_{95\%,10}$	$X \pm \Delta x$
22,10 22,05 22,05 22,15 22,15 22,25 22,10 22,10 22,10 22,10	22,115	$5,79752 \cdot 10^{-2}$	$3,16112 \cdot 10^{-3}$	$1,83336 \cdot 10^{-2}$	2,25898	$22,115 \pm 0,041$

$I_{\max}$ – довжина полярограми;

X – середнє значення довжини полярограми;

$S_{\bar{x}}$ – стандартне відхилення середнього значення;

$t_{95\%,10}$ – коефіцієнт Стюдента;

σ – генеральне стандартне відхилення;

$x \pm \Delta x$ – довірчий інтервал;

$\bar{S}$ – стандартне відхилення.

Таблиця А.3.6

Експериментальні дані $I_{\max}$ для 10^{-2}M розчину гліцину на фоні водного розчину NaCl при pH=12 (аргонове середовище).

$I_{\max}$	X	$\bar{S}$	σ	$S_{\bar{x}}$	$t_{95\%,6}$	$X \pm \Delta x$
13,95 13,95 13,90 13,85 13,90 13,90	13,908	$3,763848 \cdot 10^{-2}$	$1,416655 \cdot 10^{-3}$	$1,536584 \cdot 10^{-2}$	2,57014	13,908 $\pm 0,039$

Таблиця А.3.7

Експериментальні значення сили струму, швидкості накладання потенціалу та їх логарифмічні значення, отримані в розчині 0,1М гліцину на фоні 0,4 М LiClO₄.

$v(\text{Gly})$	$\lg v$	I_p, mA	$\lg I_p$
0,05	-1,3	1,33	0,12
0,10	-1,0	1,64	0,21

$$x_v = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg v} \right)_{t,c}; \quad x_v = \frac{0,21 - (-0,12)}{1 - (-1,3)} = \frac{0,09}{0,3} = 0,3.$$

Експериментальні значення сили струму, концентрації та їх логарифмічні значення, отримані в розчині гліцину на фоні 0,4 М розчину LiClO_4 .

$c(\text{Gly})$	$\lg c$	I_p, mA	$\lg I_p$
10^{-2}	-2,0	0,55	-0,26
$5 \cdot 10^{-1}$	-0,3	1,32	0,12
10^{-1}	-1	1,64	0,21
$5 \cdot 10^{-3}$	-2,3	0,29	-0,54

$$x_c = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg c} \right)_{v,t} ; x_c = \frac{0,12 - (-0,26)}{-0,3 - (-2)} = \frac{0,38}{1,7} = 0,2, \text{ процес необоротний.}$$

Додаток Б

Розрахунок кінетичних параметрів анодного окиснення аспарагінової кислоти

Таблиця Б.4.1

Експериментальні значення концентрації та сили струму, отриманих в розчині аспарагінової кислоти на фоні 0,5М Na₂SO₄.

c(Asp), моль/л	lgc	I, мА	lgI
2·10 ⁻²	-1,7	0,70	-0,15
10 ⁻²	-2,0	0,50	-0,30
5·10 ⁻³	-2,3	0,40	-0,40

$$x_c = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg c} \right)_{v,t} ; \quad x_c = \frac{0,15}{0,3} = 0,50.$$

Таблиця Б.4.2

Експериментально визначені значення сили струму вольтамперних кривих для розрахунку критерія Семерано для 0,005М розчину аспарагінової кислоти в лужному середовищі на 0,5М Na₂SO₄.

V, В/с	lg v	I, мА	lg I
0,02	-1,7	0,35	-0,46
0,05	-1,3	0,40	-0,40
0,20	-0,7	0,45	-0,35

$$x_v = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg v} \right)_{t,c} ; \quad x_v = \frac{-0,46 - (-0,4)}{-1,3 - (-1,7)} = \frac{0,06}{0,4} = 0,2.$$

Обчислення густин струму за висотами перегинів вольтамперної кривої 0,02М розчину аспарагінової кислоти на фоні 0,5М розчину Na_2SO_4 .

Висота перегину (h), см	Сила струму (I), мА	Густина струму (i), A/m^2
3,0	0,30	21,42
3,8	0,38	27,14
4,2	0,42	30, 00
5,0	0,50	35,72
6,5	0,65	46,43
7,8	0,78	55,72

Таблиця Б.4.4

Інтервал обраної температури та логарифмічне значення експериментально визначеної густини струму для 0,02М розчину аспарагінової кислоти.

№ п/п	T, K	$1/T \cdot 10^3$	$\ln i$
1	283	3,5336	3,06
2	293	3,4130	3,30
3	303	3,3000	3,40
4	313	3,1949	3,58
5	323	3,0960	3,84
6	333	3,0030	4,02

Експериментальні значення $\ln \frac{I}{I_{zp} - I}$ та потенціалу, отриманих з вольтамперометричних кривих в розчині 0,02М розчину аспарагінової кислоти при швидкості накладання потенціалу (ν) 0,05 В/с на 0,5М Na₂SO₄.

I_{гр}, мА	I, мА	E, В
1,3	1,10	1,20
1,3	0,85	1,10
1,3	0,58	1,03
1,3	0,30	0,90

$$1) \quad \ln \frac{1,1}{1,3-1,1} = 1,7; \quad 2) \quad \ln \frac{0,85}{1,3-0,85} = 0,64;$$

$$3) \quad \ln \frac{0,58}{1,3-0,58} = 0,1; \quad 4) \quad \ln \frac{0,3}{1,3-0,3} = -1,2.$$

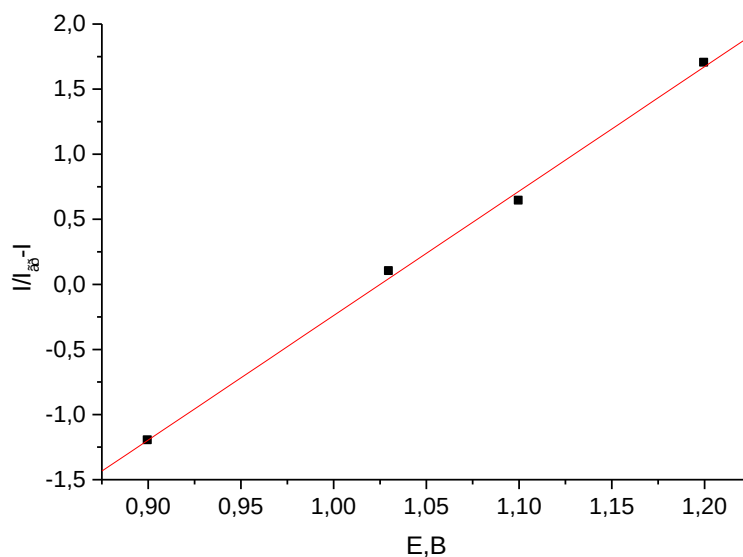


Рис. Б.4.1 Залежність $\ln \frac{I}{I_{zp} - I}$ від потенціалу для $2 \cdot 10^{-2}$ М розчину

аспарагінової кислоти (pH=12, фон – 0,5 Na₂SO₄).

Розрахунок коефіцієнта дифузії та константи швидкості для 0,02М розчину аспарагінової кислоти на фоні 0,5М Na₂SO₄

З рівняння (А.1) та (А.2) знаходимо:

$$\alpha n_a = \frac{0,048}{1,31-1,15} = 0,3$$

За (А.3) розраховуємо коефіцієнт дифузії:

$$0,0007 = 3,01 \cdot 10^5 \cdot 4 \sqrt{0,3} \cdot 0,14 \cdot \sqrt{D} \cdot 0,02 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{0,05}$$

$$0,0007 = 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,004 \cdot \sqrt{D}$$

$$0,0007 = 0,4 \cdot \sqrt{D}$$

$$\sqrt{D} = \frac{0,0007}{0,4} = (0,00175)^2 = 3,10 \cdot 10^{-6}.$$

Аналогічним чином за рівняннями (А.4) і (А.5) знаходимо константу швидкості:

$$K_0 = \frac{4 \cdot 96500}{8,14 \cdot 298} \cdot 0,05 = 7,79$$

$$K = 7,79 \cdot e^{-0,338,94 \cdot 0,8}$$

$$K = 7,79 \cdot e^{-9,35}$$

$$\ln K = \ln 7,79 - 9,35 \ln e, (\ln e = 1); \ln K = 2,05 - 9,35 = -7,30; K = 6,7 \cdot 10^{-4}.$$

Таблиця Б.4.6

Експериментальні значення сили струму та її логарифмічне значення для розчинів різної концентрації аспарагінової кислоти в лужному середовищі на фоні 0,5М Na₂SO₄ для розрахунку кутового коефіцієнту.

C(Asp), моль/дм ³	lg c	I _p	lg I _p
0,005	-2,3	0,35	-0,45
0,001	-3,0	0,15	-0,80

$$x_c = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg c} \right)_{v,t} ; x_c = \frac{0,35}{0,7} = 0,50.$$

Таблиця Б.4.7

Експериментальні значення сили струму та її логарифмічне значення для 0,02М розчину аспарагінової кислоти на фоні 0,5М Na₂SO₄ для розрахунку критерія Семерано.

V	lg v	I _p	Lg I _p
0,02	-1,7	0,92	-0,04
0,05	-1,3	0,78	-0,12

$$x_v = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg v} \right)_{t,c} ; x_v = \frac{-0,12 - (-0,04)}{-1,3 - (-1,7)} = \frac{0,08}{0,4} = 0,2.$$

Розрахунок коефіцієнта дифузії та константи швидкості для 0,02М розчину аспарагінової кислоти на фоні 0,4М LiClO₄.

З рівняння (А.1) та (А.2) знаходимо:

$$\alpha n_a = \frac{0,048}{1,27 - 1,15} = 0,4$$

З (А.3) розраховуємо коефіцієнт дифузії:

$$0,00092 = 3,01 \cdot 10^5 \cdot 4 \sqrt{0,4} \cdot 0,14 \cdot \sqrt{D} \cdot 0,02 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{0,05}$$

$$0,00092 = 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0044 \cdot \sqrt{D}$$

$$0,00092 = 0,44 \cdot \sqrt{D}$$

$$\sqrt{D} = \frac{0,00092}{0,44} = (0,00209)^2 = 4,37 \cdot 10^{-6}$$

$$K_0 = \frac{4 \cdot 96500}{8,14 \cdot 298} \cdot 0,05 = 7,79$$

$$K = 7,79 \cdot e^{-0,4 \cdot 38,94 \cdot 0,53}$$

$$K = 7,79 \cdot e^{-8,25}$$

$$\ln K = \ln 7,79 - 8,25 \ln e, \ln K = 2,05 - 8,25 = -6,20; K = 2.03 \cdot 10^{-3}$$

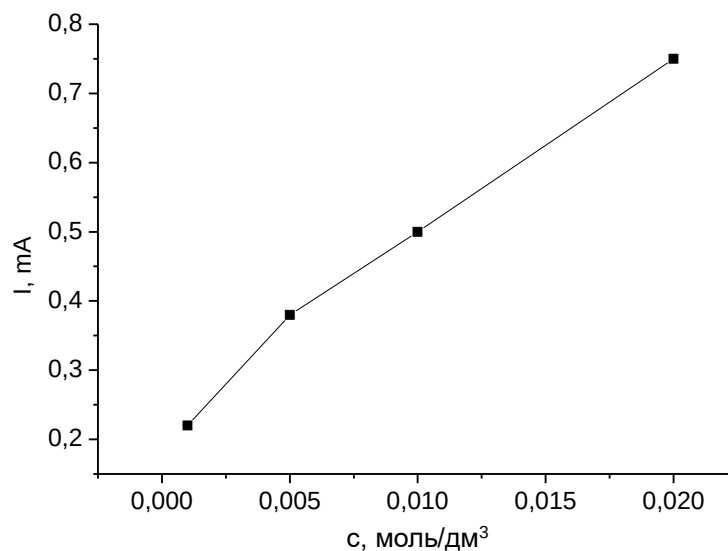


Рис.Б.4.2 Залежність сили струму максимуму від концентрації аспарагінової кислоти в розчині на фоні 0,5М Na₂SO₄.

Коефіцієнт кореляції становить 0,98963. За допомогою комп'ютерної програми *Origin 7.0* було розраховано рівняння прямої градуювального графіка звідки:

$$i = 0,21879 \pm 0,02247 + 27,07921 \pm 1,95983 \cdot C \quad (\text{мг/см}^3). \quad (\text{Б.1})$$

Використовуючи рівняння (Б.1) легко знайти вміст аніонів аспарагінової кислоти в об'ємі досліджуваного розчину. Поріг визначення складає:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot 0,02247}{27,07921} = 0,00248 \quad (\text{мг/см}^3).$$

Експериментальні дані $I_{\max}$ для $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ розчину аспарагінової кислоти
на фоні водного розчину NaCl при $\text{pH}=12$.

$I_{\max}$	$\bar{X}$	$\bar{S}$	σ	$S_{\bar{X}}$	$t_{95\%, 10}$	$\bar{X} \pm \Delta \bar{X}$
22,10 22,05 22,05 22,15 22,15 22,25 22,10 22,10 22,10 22,10	22,115	$5,79752 \cdot 10^{-2}$	$3,16112 \cdot 10^{-3}$	$1,83336 \cdot 10^{-2}$	2,25898	$22,115 \pm 0,041$

Додаток В

Розрахунок кінетичних параметрів анодного окиснення метіоніну

Таблиця В.5.1

Експериментальні значення концентрації та сили струму, отриманих в розчині метіоніну на фоні 0,5М Na₂SO₄.

$c(\text{Met}),$ моль/л	$\lg c$	$I, \text{мА}$	$\lg I$	$V, \text{В/с}$	$\lg v$
10^{-2}	-2,0	0,88	-0,08	0,05	-1,30
$5 \cdot 10^{-3}$	-2,3	0,70	-0,18	0,20	-0,69

$$x_c = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg c} \right)_{v,t} [79]; x_c = \left(\frac{-0,18 - (-0,05)}{-2 - (-2,3)} \right) = \left(\frac{0,13}{0,3} \right) = 0,43$$

$$x_v = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg v} \right)_{t,c}; x_v = \frac{-0,13 - (-0,03)}{-1,3 - (-0,69)} = \frac{0,16}{0,6} = 0,27.$$

Таблиця В.5.2

Експериментально розраховані кінетичні параметри електроокиснення метіоніну на фоні 0,5М Na₂SO₄.

$c(\text{Met})$ моль/см ³	$V,$ В/с	$V^{0,5}$	$i_p, \text{мА/см}^2$	$i_p / V^{0,5}$	$E_p, \text{В}$	$E_{p/2}, \text{В}$	$\Delta E, \text{В}$
$10^{-1} \cdot 10^{-3}$ 10^{-4}	0,20	0,4472	9,70	21,71	1,78	1,50	0,23
	0,05	0,2236	6,71	30,00	1,78	1,47	0,31
$10^{-2} \cdot 10^{-3}$ 10^{-5}	0,10	0,3162	7,14	22,58	1,70	1,40	0,31
	0,05	0,2236	6,28	28,08	1,70	1,40	0,30
	0,02	0,1414	5,60	39,60	1,70	1,40	0,30
$5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-6}$	0,10	0,3162	5,57	17,60	1,70	1,13	0,57
	0,05	0,2236	5,00	22,36	1,70	1,13	0,57
	0,02	0,1414	4,28	30,27	1,70	1,13	0,57

Експериментальні значення $\ln \frac{I}{I_{\text{гp}} - I}$ та потенціалу, отриманих з

вольтамперометричних кривих в розчині 0,1М розчину метіоніну при швидкості накладання потенціалу (v) 0,05 В/с на 0,5М Na₂SO₄ ($I_{\text{гp}} = 0,48$ мА).

I, мА	E, В
0,40	1,60
0,31	1,49
0,24	1,40
0,14	1,30

$$1) \quad \ln \frac{0,4}{0,48 - 0,4} = 1,6; \quad 2) \quad \ln \frac{0,24}{0,48 - 0,24} = 0;$$

$$3) \quad \ln \frac{0,31}{0,48 - 0,31} = 0,6; \quad 4) \quad \ln \frac{0,14}{0,48 - 0,14} = -0,89;$$

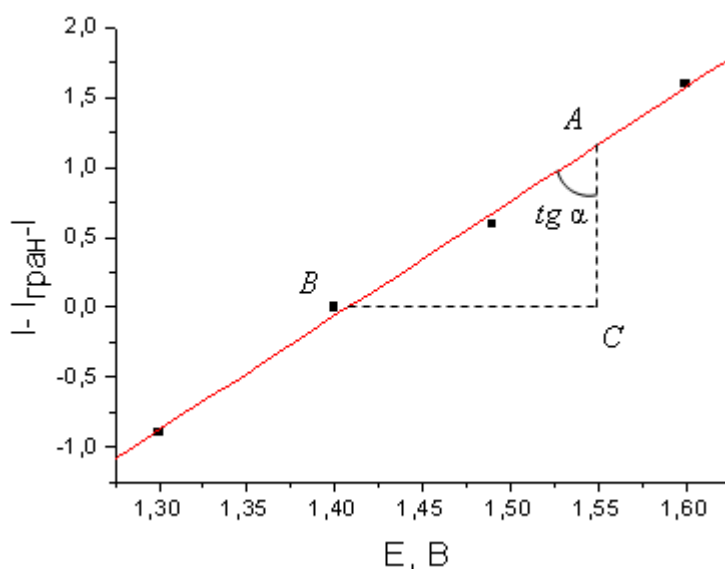


Рис. В.5.1 Залежність $\ln \frac{I}{I_{\text{гp}} - I}$ від потенціалу (E , В) для 0,1М розчину метіоніну ($\text{pH}=12$, фон – 0,5М Na₂SO₄).

$$\text{tg } \alpha = \frac{BC}{AC} = \frac{3,8}{2} = 2$$

Розрахунок коефіцієнта дифузії та константи швидкості для 0,1М розчину метіоніну на фоні 0,5М Na₂SO₄.

З рівняння (А.1) та (А.2) знаходимо:

$$\lambda_{na} = \frac{0,048}{E_p - E_{p/2}} = \frac{0,048}{1,75 - 1,5} = 0,2$$

та з рівняння (А.3) коефіцієнт дифузії:

$$0,00094 = 3,01 \cdot 10^5 \cdot 2\sqrt{0,2} \cdot 0,14 \cdot \sqrt{D} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{0,05}$$

$$0,00094 = 0,829 \cdot \sqrt{D}$$

$$\sqrt{D} = \frac{0,00094}{0,829} = (0,0011)^2 = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

З рівняння (А.4) та (А.5) рахуємо константу швидкості:

$$K_0 = 3,89$$

$$K = 3,89 \cdot e^{-0,2 \cdot 38,94 \cdot 0,9}$$

$$K = 3,89 \cdot e^{-7}$$

$$\ln K = \ln 3,89 - 7,0 \ln e$$

$$\ln K = 1,36 - 5,65$$

$$\ln K = -5,65$$

$$K = 3,52 \cdot 10^{-3}$$

Розрахунок коефіцієнта дифузії та константи швидкості для 0,1М розчину метіоніну на фоні 0,4М LiClO₄.

З рівняння (А.1), (А.2) та (А.3) розраховуємо:

$$\lambda_{na} = \frac{0,048}{E_p - E_{p/2}} = \frac{0,048}{1,57 - 1,35} = 0,22$$

$$0,00083 = 3,01 \cdot 10^5 \cdot 2\sqrt{0,22} \cdot 0,14 \cdot \sqrt{D} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{0,05}$$

$$0,00083 = 0,8712 \cdot \sqrt{D}$$

$$\sqrt{D} = \frac{0,00083}{0,8712} = (0,00095)^2 = 9,02 \cdot 10^{-7}$$

З рівняння (А.4) та (А.5) знаходимо константу швидкості:

$$K = 3,89 \cdot e^{-0,22 \cdot 38,94 \cdot 0,7}$$

$$K = 3,89 \cdot e^{-6,0}$$

$$\ln K = \ln 3,89 - 6,0 \ln e$$

$$\ln K = 1,36 - 6,0$$

$$\ln K = -4,64$$

$$K = 9,7 \cdot 10^{-3}$$

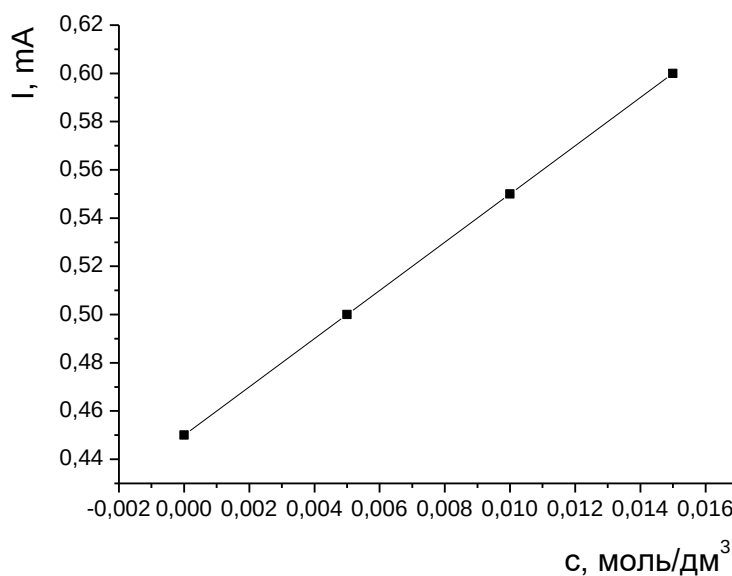
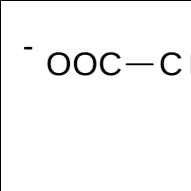


Рис. В.5.2 Залежність сили струму максимуму від концентрації метіоніну в розчині на фоні 0,5M Na₂SO₄.

Коефіцієнт кореляції становить 0,99036. За допомогою комп'ютерної програми *Origin 7.0* було розраховано рівняння прямої градувального графіка звідки:

$$i = 0,23685 \pm 0,10408 + 9,64343 \pm 1,85442 \cdot C \quad (\text{мг/см}^3). \quad (\text{В.1})$$



Використовуючи рівняння (В.1) легко знайти вміст аніонів аспарагінової кислоти в об’ємі досліджуваного розчину. Поріг визначення складає:

$$C_{min} = \frac{3 \cdot 0,23685}{9,64343} = 0,07368 \quad (\text{мг/см}^3).$$

Таблиця В.5.4

Експериментальні значення сили струму та її логарифмічне значення для 0,1М розчину метіоніну на фоні 0,4М LiClO₄ для розрахунку критерія Семерано.

v, В/с	lg v	I, мА	lg I
10 ⁻¹	-1,0	0,65	-0,19
2·10 ⁻²	-1,7	1,07	0,03

$$x_v = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg v} \right)_{t,c} ; \quad x_v = \frac{-0,19 - 0,03}{-1 - (-1,7)} = \frac{0,22}{0,7} = 0,3.$$

Таблиця В.5.5

Експериментальні значення концентрації та сили струму, отриманих в розчині метіоніну на фоні 0,4М LiClO₄.

c(Met), моль/дм ³	lg c	I, мА	lg I
10 ⁻¹	-1,0	0,85	-0,07
10 ⁻²	-2,0	0,55	-0,26
5·10 ⁻³	-2,3	0,50	-0,40

$$x_c = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg c} \right)_{v,t} ; \quad x_c = \left(\frac{-0,26 - (-0,07)}{-2 - (-1)} \right) = \left(\frac{0,19}{1} \right) = 0,19.$$