

ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

**ЛУТ ОЛЕНА АРТУРІВНА**

УДК 544.654.076.324.2

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

02.00.04 – фізична хімія

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Дозволений друк на правах рукопису  
Рішенням вченої ради Д 35.051.10  
Протокол № 12/2 від 11 червня 2008 року  
Голова спеціалізованої ради  
проф. \_\_\_\_\_ Є.П. Ковальчук  
“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2008 р.  
Вчений секретар спеціалізованої ради  
проф. \_\_\_\_\_ З.М. Яремко  
“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2008р.

**До друку і в світ:**

Проректор з наукової роботи  
Львівського національного  
університету імені Івана Франка  
проф. \_\_\_\_\_ Б.Я. Котур  
“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2008р.

Львів – 2008

## 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 за різних умов 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  та  $\text{NaCl}$ , 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, природи 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 ( $\alpha$ -аміно- $\gamma$ -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 за методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в наближенні AM1 та PM3.

**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  $lgI_p/I_{gc}(X_c)$  та  $lgI_p/I_{gv}-X_v$ ) 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 2006г; X та XI наукових конференціях "Львівські читання, Львів, 25- 27 травня 2005 та 30 травня -1червня 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.

**Обсяг та структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, методичної частини, трьох розділів, висновків, додатків та списку використаної літератури (127 найменувань). Дисертація викладена на 161 сторінці друкованого тексту, містить 36 таблиць та 60 рисунків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовані доцільність та актуальність роботи, сформульовані мета, представлені об'єкти та методи дослідження, наукова новизна і практична цінність роботи.

У першому розділі проведений аналіз даних про фізико-хімічні властивості та електрохімічну поведінку амінокислот у водних розчинах. Показано, що процеси анодного окиснення амінокислот в основному вивчені на якісному рівні; дані різних авторів суперечливі.

У другому розділі описана методика експерименту. Для роботи були використані різні за своєю будовою і природою амінокислоти, які є кристалічними речовинами марки х.ч. На основі даних про будову амінокислот, які відносяться до різних класів та результатів експериментальних досліджень були запропоновані імовірні механізми їх анодного окиснення та передбачено кінцеві продукти окиснення, які в першу чергу визначають за кількістю карбоксильних груп та за природою гетероатомів, що входять до складу молекул.

В роботі використовували сучасні та експресні методи дослідження, такі як 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.

У третьому розділі досліджено електрохімічну поведінку амінокислот на фоні водного розчину  $0,5M Na_2SO_4$ . Вибрані нами амінокислоти в лужному середовищі перебувають у вигляді аніонів. 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. Дослідження проводили за допомогою потенціостата ПИ-50-1 з використанням трьохелектродної комірки. Потенціодинамічні криві записувались за допомогою спеціально розробленої комп'ютерної програми Science Plotter та Oscilloscope monitor.

В роботі розглянуто почергово електрохімічні дослідження гліцину, аспарагінової кислоти і метіоніну на фоні  $Na_2SO_4$ .

На рисунку 1 наведені найбільш характерні і добре відтворювані вольтамперограми електроокиснення амінокислот, які отримували в розчинах з рН=12. На кривих спостерігаються максимуми струму, які вказують на розряд амінокислоти. Виконані нами дослідження показали, що підвищення концентрації амінокислоти веде до зростання величин максимуму струму при однакових значеннях потенціалів. Отже, максимуми струму відповідають окисненню досліджуваних речовин.

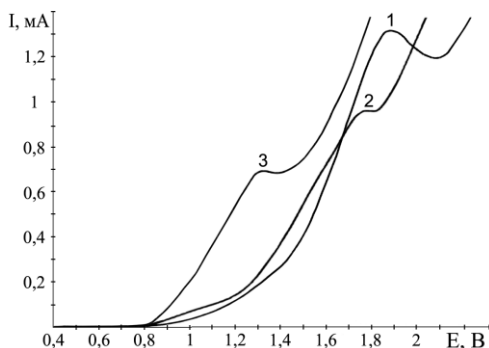


Рис.1. Вольтамперометричні криві електроокиснення амінокислот (pH=12, V- 0,05 В/с, фон- 0,5М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

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

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  $\lg i - 1/T$ , їх значення наведені в таблиці 1. Температурну залежність брали в інтервалі 283÷333К.

Таблиця 1.

Експериментально визначені кінетичні параметри електроокиснення амінокислот на фоні водного розчину 0,5М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Амінокислоти	$\frac{\Delta_{\text{акт}}}{\Delta i}$	$K, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	$D \cdot 10^{10}, \text{ м}^2/\text{с}$	$X_c$	$X_v$	Довжина зв'язку С-С, нм	ВЗМО, eВ	$E_{1/2}, \text{ В}$
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

Розраховані нами значення енергії активації добре корелюють з потенціалами електроокиснення амінокислот. Потенціал окиснення гліцину (рис. 1, крива 1), складає 1,89В; для аспарагінової кислоти (рис. 1, крива 3) - 1,3В, для метіоніну- 1,78В (рис.1, 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. 1).

Необоротність процесів електроокиснення досліджуваних амінокислот підтверджується також розрахованими кутовими коефіцієнтами в координатах  $\lg I / \lg c$  ( $X_c$ ), які виявились меншими за одиницю (рис.2). 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.

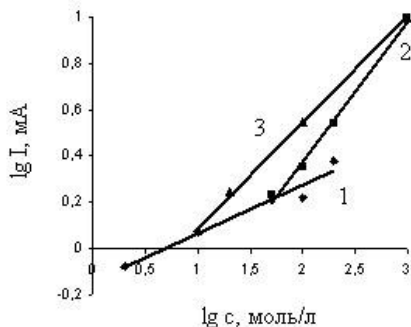


Рис. 2. Логарифмічна залежність максимуму сили струму електроокиснення амінокислот від концентрації (pH=12, V- 0,05 В/с, фон – 0,5М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> )

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 і мають майже однакові нахили. 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 потенціали напівхвилі ( $E_{1/2}$ ) лінійно залежать від енергії ВЗМО. За теоремою Купменса йонізація молекули зводиться до видалення електрона з ВЗМО, яка береться з протилежним знаком і відповідає значенню потенціалу йонізації молекули. Проведені нами квантово-хімічні розрахунки енергії йонізації відриву електрона від аніонів амінокислот показали, що найменшою енергією йонізації володіє аспарагінова кислота, а найбільшою гліцину (табл. 1).

За тангенсом кута нахилу лінійної залежності  $\ln \frac{I}{I_{ep} - I} - E, В$  розраховано

кількість електронів, які приймають участь в електродному процесі. Розрахунок показав, що в електроокисненні приймає участь для гліцину та метіоніну по два електрони, для аспарагінової кислоти чотири електрони. Це узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків

В даному розділі наводяться розраховані відношення густини струму до квадрату швидкості зміни потенціалу ( $i_p / v^{0.5}$ ) (табл. 2), приклад наводиться 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 передує хімічна реакція утворення електрохімічно активних частинок.

Таблиця 2.

Експериментально розраховані кінетичні параметри електроокиснення гліцину.

$c(\text{Gly})$ моль/см <sup>3</sup>	$V$ , В/с	$V^{0,5}$	$i_p$ , мА/см <sup>2</sup>	$i_p/V^{0,5}$
<b>10<sup>-4</sup></b>	0,20	0,4472	15,57	34,82
	0,05	0,2236	9,43	42,17
	0,02	0,1414	6,43	45,47
<b>10<sup>-5</sup></b>	0,20	0,4472	2,57	5,75
	0,05	0,2236	2,14	9,57
	0,02	0,1414	1,86	13,16
<b>5·10<sup>-6</sup></b>	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, кріоскопічним методом, визначено, молекулярну масу амінокислот (рис. 3).

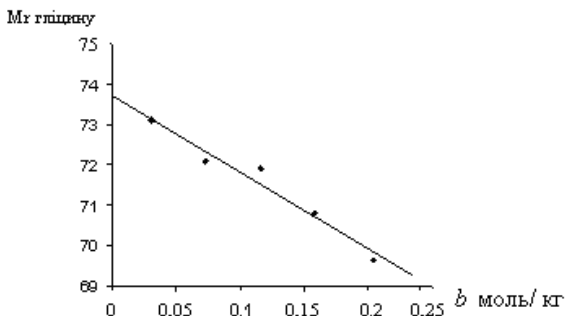


Рис.3. Визначення  $M_r$  гліцину в лужному середовищі (pH=12) кріоскопічним методом.

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 (таблиця 1), які розраховані за отриманими нами вольтамперометричними кривими.

**В четвертому розділі** для дослідження впливу природи фону наводяться вольтамперометричні криві анодного окиснення амінокислот і на фоні водного розчину 0,4М LiClO<sub>4</sub> (рис. 4).



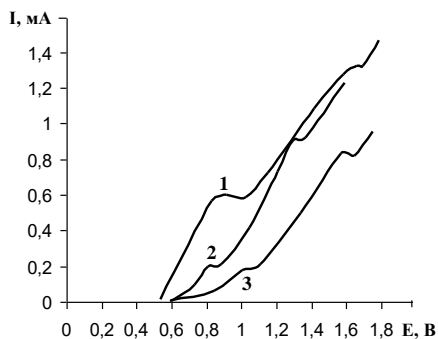


Рис.4 Вольтамперометричні криві електроокиснення амінокислот (рН=12, V- 0,05 В/с, фон – 0,4М LiClO<sub>4</sub>)

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 показали, що розряд амінокислот легше протікає на фоні водного розчину LiClO<sub>4</sub> в порівнянні з їх розрядом на фоні Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На це вказують менші позитивні значення потенціалів розряду амінокислот, менші значення енергії активації та більші значення констант швидкості (таблиця 3). Побудовані нами залежності lg I- lg c є також лінійними, що вказує на необоротність процесу.

Таблиця 3.

Експериментально визначені кінетичні параметри електроокиснення амінокислот на фоні водного розчину 0,4М LiClO<sub>4</sub>.

Амінокислоти	$\dot{A}_{\lambda E_0} \frac{\dot{e} \ddot{u} \ddot{e}}{\ddot{u} \ddot{u} \ddot{u}}$	K, см · с <sup>-1</sup>	D · 10 <sup>10</sup> , м <sup>2</sup> /с	X <sub>c</sub>	X <sub>v</sub>	Довжина зв'язку С-С, нм	ВЗМО, еВ	E <sub>1/2</sub> , В
Гліцин	20,3	1,86 · 10 <sup>-1</sup>	5,80	0,32	0,35	0,1558	4,31	1,30
Метіонін	19,7	9,70 · 10 <sup>-3</sup>	0,90	0,20	0,30	0,1572	2,55	1,28
Аспарагінова кислота	13,6	2,03 · 10 <sup>-3</sup>	4,37	0,50	0,20	0,1569	1,04	1,18

Для більш детального вивчення електроокиснення амінокислот, окрім метода вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціала, паралельно дослідили процес анодного окиснення 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 фарадеєвського, і нефарадеєвського 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 передбачало застосування осцилографа, а натомість використовували комп'ютер із спеціальним програмним забезпеченням.

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/дм<sup>3</sup> та концентрації аспарагінової кислоти в межах  $2 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, інертності середовища (аргонове). Використали початкову анодну поляризацію з розгорткою потенціалу поляризації 1,0В, робочий інтервал поляризації становив  $0,3 \div 1,3В$  для гліцину та  $0,6 \div 1,6В$  для аспарагінової кислоти. рН підлужених (NaOH) розчинів фону дорівнював 12,0. З метою стабілізації гідродинамічних умов біля поверхні електрода розчин протікав з швидкістю  $0,25 \text{ см}^3/\text{хв}$ .

Як для хлоридних розчинів (1М NaCl), так і сульфатних розчинів (0,5М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) контури фону виходять за межі контурів досліджуваного розчину, якщо концентрація гліцину не перевищує  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Проте різниця між величинами  $I_{\text{max}}$  значно більша у випадку сульфатних розчинів (рис.5-6). 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/дм<sup>3</sup>), помітно відрізняється від форми полярограми фону. Зокрема, значно зменшується інтервал потенціалів (від  $0,6 \div 1,1В$  до  $0,9 \div 1,0В$ ). Контури фону виходять за межі контурів розчину, це означає, що  $dE/dt$  зменшується, тобто ємність збільшується, бо зменшується товщина подвійного електричного шару. Це можна пояснити тільки специфічними змінами у подвійному електричному шарі, що пов'язано із механізмом електродного процесу.

Виходячи з вище сказаного встановлено, 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.

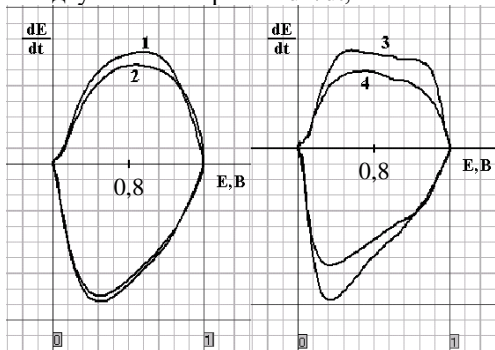


Рис. 5. Полярограми  $10^{-2}$ М розчину гліцину (рН=12,0, РП=1,0В,  $E_{\text{поч}}=0,3В$ , протічний електроліт):

1. 1М NaCl;
2.  $10^{-2}$ М гліцин;
3. 0,5М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
4.  $10^{-2}$ М гліцин.

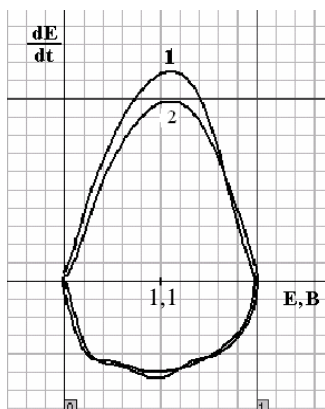


Рис. 6. Полярограми розчинів аспарагінової кислоти на фоні 1М NaCl ( АП,  $E_{\text{поч}}=0,6\text{В}$ , РП=1,0В, рН=12):

1. фон;
2.  $2 \cdot 10^{-2}\text{М}$ ;

Таким чином, проведені цим методом дослідження показали, що амінокислоти добре адсорбуються на поверхні платинового електрода.

**В п'ятому розділі** представлені результати квантово-хімічних розрахунків процесу окиснення досліджуваних амінокислот методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в наближенні AM1 та PM3. Проведені розрахунки дозволили отримати заряди на атомах, довжини зв'язків, енергії граничних молекулярних орбіталей, ентальпії утворення, значення повної енергії аніонів амінокислот та можливих продуктів їх електроокиснення.

Відомо, що величина повної енергії молекули корелює із значенням її ентальпії утворення, тому в даному розділі для характеристики реакційної здатності речовини використовувалась лише ентальпія утворення (таблиця 4).

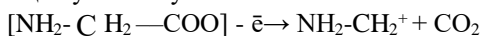
Таблиця 4.

Квантово-хімічні розрахунки в наближенні PM3 аніона амінооцтової кислоти та можливих продуктів процесу електроокиснення гліцину в лужному середовищі

	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$	$[\text{NH}_2\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{-COO}]$	$\text{NH}_2\text{-CH}_2^+$	$\text{NH}=\text{CH}_2$
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

Процес електрохімічного окиснення амінокислот в лужному середовищі в цілому зводиться до відщеплення від молекули двох електронів з наступним декарбоксілюванням та утворенням відповідних альдегідів.

Встановлено, що при відщепленні першого електрона від аніона  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$  утворюється своєрідний перехідний активний комплекс радикального типу  $[\text{NH}_2\text{-}\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2\text{-COO}]$ . Довжина зв'язку між атомами Карбону ( $\text{C}_2\text{—C}_5$ ) в одержаному комплексі зростає від 1,39 до 3,7Å. Проте даний комплекс є досить стійким, ентальпія утворення його – -270,95 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. З адсорбованого поверхнею електрода перехідного активного комплексу відщеплюється другий електрон при більш позитивних значеннях потенціалу за наступною схемою



Знайдено, що довжина зв'язку між атомами Карбону ( $\text{C}_2\text{—C}_5$ ) при цьому зростає до 4,61 Å, тому комплекс руйнується (рис.7).

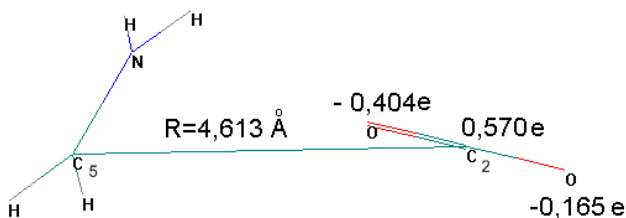
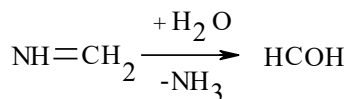
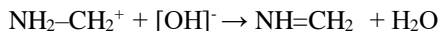


Рис.7. Комплекс аніона гліцину

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. Це вказує на те, що з більшою ймовірністю буде проходити реакція окиснення з наступним декарбоксилюванням через утворення проміжного карбоксикатіону, який є нестійким і вступає у взаємодію з гідроксогрупами середовища, утворюючи кінцеві продукти окиснення.

Утворений карбоксикатіон є проміжною частинкою, яка існує досить малий час. Він здатний десорбуватись з позитивно зарядженої поверхні електроду і переходити в приелектродний шар. НВМО карбоксикатіону має характер незв'язуючої орбіталі для зв'язку C–N. Карбоксикатіон симетричний, етиленоподібний, нестійкий, так як має велике позитивне значення ентальпії утворення. Дипольний момент його незначний. Проведений розрахунок карбоксикатіону показав, що позитивний заряд зосереджений на групі  $\text{NH}_2$ . Тому утворений інтермедіат відразу вступає в подальшу взаємодію з утворенням стійких

продуктів. За реакцією кислота Льюїса - основа карбоксикатіон вступає у взаємодію з частинкою, яка має електронну пару (до такої відносять групу  $\text{OH}^-$ ) з утворенням імінометилену. 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. Утворена іміносполука гідролізує і перетворюється в мурашиний альдегід  $\text{НСОН}$  з виділенням амоніаку.



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

Аналогічним чином досліджено процес окиснення аніону аспарагінової кислоти (рис.8). Розраховані довжини та порядки зв'язків в таблиці 5.

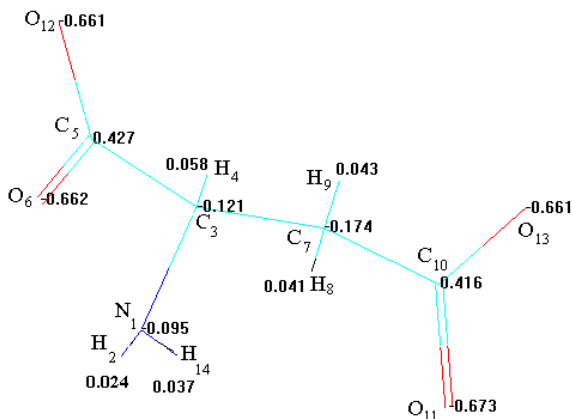


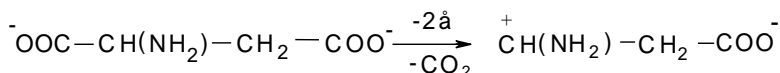
Рис. 8. Будова діаніона аспарагінової кислоти в лужному середовищі.

Таблиця 5.

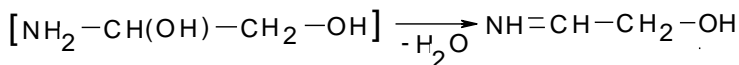
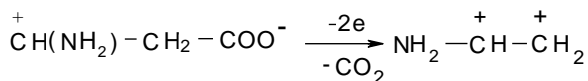
Довжини та порядки зв'язків для дианіона аспарагінової кислоти

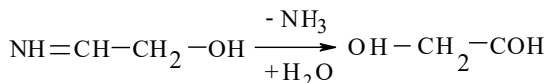
Нумерація атомів Карбону	Довжина зв'язків (нм)	Порядок зв'язку
C <sub>3</sub> —C <sub>5</sub>	0,157	0,8651
C <sub>7</sub> —C <sub>10</sub>	0,155	0,8869

Процес декарбоксилування здійснюється за рахунок розриву зв'язку C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>. Даний розрив може відбуватись за гомолітичним та гетеролітичним механізмом. При проходженні електрохімічних процесів найбільш імовірними є одноелектронні переходи. При гомолітичному розриві процес декарбоксилування здійснюється за рахунок відщеплення одного електрона. Другий неспарений електрон ВЗМО є р-електроном C<sub>3</sub> атома Карбону. Довжина зв'язку між його атомами (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>) складає 3,41Å, отже молекула CO<sub>2</sub> 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 декарбоксилування за рахунок гетеролітичного розриву зв'язку C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>. При цьому пара електронів ВЗМО належать C<sub>3</sub> Карбону. При відщепленні двох електронів відриваються молекули CO<sub>2</sub> з утворенням цвіттер-йону (біон):



Ентальпія утворення його складає 921,8 кДж/моль. Даний біон, 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 - йон, який руйнується за рахунок відщеплення двох електронів, веде до миттєвого проходження декарбоксилування іншої карбоксильної групи та з наступним відривом двох електронів з утворенням дикарбокатіону





Дані процеси проходять на поверхні електрода. При завершенні процесів декарбоксілювання утворений дикарбокатион десорбується з поверхні електрода в приелектродний шар розчину. Маючи позитивні заряди на атомах Карбону та Нітрогену, він вступає у взаємодію з гідроксогрупами середовища. Дикарбоксікатион, приєднуючи дві гідроксогрупи, перетворюється в іміноетилловий спирт. Утворений іміноетанол піддається гідролізу з виділенням амоніаку. Отже, кінцевим продуктом окиснення аспарагінової кислоти є гідроксиетаналь.

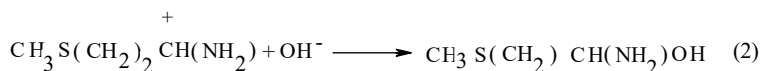
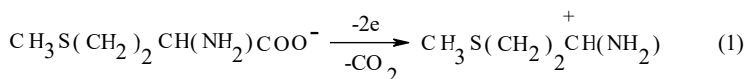
Результати квантово-хімічних розрахунків процесу окиснення метіоніну наведені в таблиці 6.

Таблиця 6.

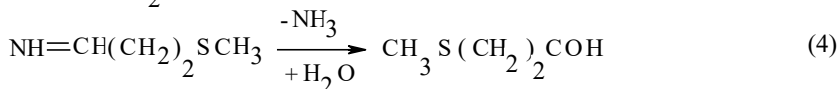
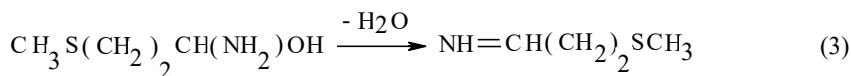
Значення довжини зв'язків, повної енергії, теплот утворення, енергії ВЗМО і НВМО для молекули метіоніну у різних середовищах.

	Молекула метіоніну в середовищі		
	Кислому	Нейтральному	Лужному
Довжина зв'язку C <sub>5</sub> – C <sub>7</sub> , Å	1,5337	1,6760	1,5719
Довжина зв'язку C <sub>5</sub> – N <sub>3</sub> , 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

Проведені квантово-хімічні розрахунки показали, що аніон метіоніну піддається декарбоксілюванню з утворенням карбокатиону (рівняння 1), який є нестійким і вступає у взаємодію з ОН-групами середовища з утворенням 3-метилсульфоніл-пропіл-1 гідроксиамін (рівняння 2).



Даний інтермедіат нестійкий і розкладається з відщепленням води з утворенням 3-метилсульфоніл-пропіл-лімін (рівняння 3). Остання здатна гідролізувати з утворенням кінцевої продукту електроокиснення метіоніну 3-метилсульфонілпропаналь, при цьому виділяється амоніак (рівняння 4).



## ВИСНОВКИ

1. Комплексом електрохімічних методів встановлено, що електроокиснення гліцину, аспарагінової кислоти та метіоніну на платині відбувається у лужному середовищі (рН=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 – гідроксіетаналь, 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 0,4М LiClO<sub>4</sub> як електроліту, порівняно з 0,5М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, що добре узгоджується зі значеннями потенціалів початку анодного окиснення амінокислот і корелюється із значеннями розрахованих енергій ВЗМО.



5. Вперше методом хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним 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 постадійно 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 ОПУБЛКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Білий О.В. Потенціодинамічні та осцилополярографічні дослідження водних розчинів гліцину / О.В. Білий, **О.А. Лут** // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2006. – № 47. – С.295-301.

*Особистий внесок здобувача:* Лут О.А – проведення вольтамперометричних та полярографічних досліджень, розробка стандартизації платинового мікроелектрода для одержання відтворюваних полярограм; Білий О.В. – обговорення результатів.

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

*Особистий внесок здобувача:* проведення вольтамперометричних досліджень, виконання квантово-хімічних розрахунків в наближенні РМЗ, встановлення кінцевих продуктів електроокиснення гліцину. Мінаєв Б.П.- аналіз та інтерпретація квантово-хімічних розрахунків; Білий О.В.- обговорення результатів та допомога у підготовці статті до друку.

3. **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 національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія хімічна. – 2007. – №11. – С.36-40.

*Особистий внесок здобувача:* Лут О.А. – постановка частини експерименту, проведення вольтамперометричних досліджень, виготовлення робочих розчинів; Білий О.В.- участь в обговоренні результатів та оформленні статті.

4. **Лут О.А.** Електроокиснення амінокислот на платиновому електроді в лужних розчинах / **О.А. Лут**, О.В. Білий // Український хімічний журнал. – 2008. – Т.74. – №4. – С. 97-100.

*Особистий внесок викладача:* розрахунок кінетичних параметрів реакції електроокиснення амінокислот проводились здобувачем самостійно; обговорення результатів проводились авторами статті.

5. **Лут. О.А.** Дослідження електрохімічних властивостей аспарагінової кислоти в лужних розчинах /**О.А. Лут** // «Наукові записки» Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія хімічна. – 2008. – №13. – С.51-55.

6. Галаган Р.Л. Дослідження водних розчинів нікотинової кислоти та нікотинаміду методом хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом / Р.Л. Галаган, О.П. Хомич, Л.М. Біла, **О.А. Лут**, В.М. Бочарнікова, Н.Є. Карловська, Т.І.Нелень, О.В. Білий // «Наукові записки» Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія хімічна.- 2008.- №13.- С. 38-46.

*Особистий внесок викладача:* обробка хронопотенціометричних кривих нікотинаміду, проведення полярографічних досліджень та обговорення результатів проводилось всіма авторами.

7. **Лут. О.А.** Електрохімічні дослідження водних розчинів аспарагінової кислоти / **О.А. Лут**, О.В. Білий // Вісник Черкаського університету ім. Богдана Хмельницького. Серія хімічна. – 2006. – №87. – С.121-126.

*Особистий внесок викладача:* проведення вольтамперометричних досліджень, обговорення результатів; Білий О.В.- участь в обговоренні результатів.

8. Білий О.В. Електрохімічні дослідження водних розчинів гліцину / О.В. Білий, **О.А. Лут** // Десята наукова конференція "Львівські читання 2005", 25-27 травня. 2005 р.: тези допов. – Х., 2005. – С. Ф82

9. Белый О.В. Электроокисление метионина на гладком платиновом электроде /О.В. Белый, **Е.А. Лут** // 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. – ХУІ., 2006. – С.11-12.

10. **Лут. О.А.** Вольтамперометричні дослідження водних розчинів деяких амінокислот / **О.А. Лут** // Сьома Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (КНУ), 18-19 травня. 2006р.: тези допов. – VII., 2006. – С. 186.

11. Білий О.В. Дослідження електрохімічних процесів на платиновому електроді в лужних розчинах гліцину і метіоніну / О.В. Білий, **О.А. Лут** // Міжвузівська наукова конференція "Черкаські хімічні читання –2006", 25- 26 вересня. 2006 р.: тези допов. – 2006. – С.5.

12. Лут О.А. Електроокиснення аспарагінової кислоти в лужних розчинах / О.А. Лут, О.В. Білий // Одинадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання» – 2007, 30 травня - 1 червня 2007 р.: тези допов. –ХІ., 2007. – С.Ф7.

### АНОТАЦІЯ

**Лут О.А. Електрохімічні процеси на поверхні платини в розчинах амінокислот.- Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.- Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2008.

Вольтамперометричним методом з лінійною розгорткою потенціалу та методом хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом проведено дослідження електрохімічного процесу окиснення гліцину, аспарагінової кислоти та метіоніну на фоні водних розчинів  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  та  $\text{NaCl}$ . Для реєстрації і обробки даних електрохімічних досліджень були розроблені та впроваджені комп'ютерні програми. Механізм електроокиснення досліджуваних амінокислот інтерпретували шляхом проведення квантово-хімічних розрахунків за методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в наближенні AM1 та PM3.

Встановлено, що електроокиснення гліцину, аспарагінової та метіоніну на платині відбувається у лужному середовищі (pH=11-12) необоротно і є багатостадійним процесом. Розраховані кінетичні параметри та форма вольтамперних кривих показали, що механізм електроокиснення амінокислот в значній мірі залежить від їхньої концентрації, температури розчину, швидкості накладання потенціалу та природи фону. Виходячи з хімічного складу та будови амінокислот запропоновано вірогідний механізм їх окиснення та встановлені кінцеві продукти реакції. Показано, що продукти окиснення, в першу чергу, визначають за кількістю карбоксильних груп та за природою гетероатомів, що входять до складу молекул. Досліджено, що продуктами електроокиснення гліцину є метановий альдегід, аспарагінової кислоти – гідроксисетаналь, метіоніну - 3-метилсульфонілпропаналь. Результати електрохімічних досліджень добре корелюють з проведеними квантово-хімічними розрахунками, які підтверджують, що електроокиснення амінокислот відбувається постадійно через утворення карбоксикатіону. Електроокиснення гліцину та метіоніну супроводжується вивільненням двох електронів, аспарагінової кислоти – чотирьох електронів.

На основі вимірювання молярних мас доведено, що для аніонів досліджуваних амінокислот не характерний процес утворення димерів.

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%.

Ключові слова: гліцин, аспарагінова кислота, метіонін, електроокиснення, метод самоузгодженого поля Хартрі-Фока, вольтамперометрія, димер, хронопотенціометрія, карбоксикатіон, полярограми.

#### Аннотация

**Лут Е.А. Электрохимические процессы на поверхности платины в растворах аминокислот.- Рукопись**

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук за специальностью 02.00.04. – физическая химия.- Львовский национальный университет имени Ивана Франка, Львов, 2008

Вольтамперометрическим методом с линейной развёрткой потенциала та методом хронопотенциометрии с контролируемым синусоидным током проведены исследования электрохимического процесса окисления глицина, аспарагиновой кислоты и метионина. Для регистрации и обработки данных электрохимических исследований были разработаны и внедрены компьютерные программы. Механизм электроокисления исследуемых аминокислот интерпретировали путём проведения квантово-химических расчетов методом самосогласованного поля Хартри-Фока в приближении AM1 та PM3.

Установлено, что электроокисление глицина, аспарагиновой и метионина на платине происходит в щелочной среде (pH=11-12) необратимо и является многостадийным процессом. Рассчитанные кинетические параметры и форма вольтамперных кривых показали, что механизм электроокисления аминокислот в значительной степени зависит от их концентрации, температуры раствора, скорости наложения потенциала и природы фона. Установлено, что продуктами электроокисления глицина является метановый альдегид, аспарагиновой кислоты – гидроксизаналь, метионина - 3-метилсульфонилпропаналь. Результаты электрохимических исследований хорошо коррелируют с проведенными квантово-химическими расчетами, которые подтверждают, что электроокисление аминокислот происходит постадийно через образование карбоксикатиона. Электроокисление глицина и метионина сопровождается освобождением двух электронов, аспарагиновой кислоты – четырех электронов.

Впервые методом хронопотенциометрии с контролируемым синусоидным током получены полярограммы водных растворов глицина и аспарагиновой кислоты, которые могут быть использованы для количественного определения этих аминокислот.

Ключевые слова: глицин, аспарагиновая кислота, метионин, электроокисление, метод самосогласованного поля Хартри-Фока, вольтамперометрический, хронопотенциометрический методы, карбоксикатион, полярограммы.

#### ABSTRAKT

**Lut E.A. Electrochemical process on the platinum surface in the solvent of aminoacides.** - Manuscript.

Candidate of science dissertation in chemical sciences for speciality 02.00.04 – physical chemistry. Ivan Franko Lviv national university, Lviv, 2008.

Study of electrochemical process of glycine, methionin and asparginic acid oxidation is performed by voltamperometric method with linear development of potential and by chronopotenciometric analytical methods with the controlled sine current. For registration and treatment of data of electrochemical studies the computer programs have been developed and implemented. The mechanism of the studied aminoacids electrooxidation has been interpreted by quantum-chemical calculation by the Hartree-Fock selfconsistent field method with AM1 and PM3 approximations.

It is established that electrooxidation of glycine, methionin and asparginic acid on platinum electrode occurs irreversibly in the alkaline solution (pH=11-12) and is the many-step process. The calculated kinetic parameters indicate that the mechanism of the studied aminoacids electrooxidation is dependent in a great extent on the concentration, temperature of the solvents, velocity of the potential application and the nature of background. It is established that the product of electrooxidation of glycine is methane aldehyde, the product of electrooxidation of asparginic acid is hydroxyethanal, the product of electrooxidation of methionin is 3-methylsulfonylpropanal. These results are in a good agreement with the performed quantum-chemical calculations, which support that the electrooxidation of aminoacids proceeds step-by-step through the formation of carboxication. Electrooxidation of glycine and methionin is accompanied by two-electron release, electrooxidation of asparginic acid is accompanied by four-electron release.

For the first time the polarograms of water solvents of glycine and asparginic acid are obtained by the chronopotenciometric analytical method with the controlled current. These methods can be used for quantitative determination of the aminoacids.

Key words: electrooxidation, the Hartree-Fock selfconsistent field method, voltamperometric and chronopotenciometric methods, carboxication, polarograms.