

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АСПАРАГІНОВОЇ КИСЛОТИ

Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького
18031, м.Черкаси,бульвар Шевченка,81

Проведено дослідження водних розчинів аспарагінової кислоти потенціодинамічним методом та методом полярографії з заданим синусоїдним струмом. Для дослідження використовували платиновий електрод, потенціал якого змінювали як у бік позитивних, так і негативних значень. Показано, по-перше, що молекули аспарагінової кислоти, розряджаючись у кислому середовищі, окиснюються при потенціалах кисневої області, по-друге, розряд амінокислоти в лужному середовищі веде до зростання перенапруги електродного процесу, а це в свою чергу обумовлено, мабуть, адсорбцією деполаризатора і утворенням проміжних сполук. Встановлено, що адсорбція цієї кислоти на платиновому електроді займає помітне місце в механізмі електродного процесу.

Проведены опыты водных растворов аспарагиновой кислоты потенциодинамическим методом и методом полярографии из заданным синусоидным током. Для опытов использовали платиновый электрод, потенциал которого изменяли как в сторону положительных, так и отрицательных значений. Показано, во-первых, что молекулы аспарагиновой кислоты, разряжаясь в кислой среде, окисляются при потенциалах кислородной области, во-вторых, разряд аминокислоты в щелочной среде ведёт к увеличению перенапряжения электродного процесса, а это в свою очередь обусловлено, повидимому, адсорбцией деполаризатора и образованием промежуточных соединений. Установлено, что адсорбция этой кислоты на платиновом электроде занимает значительное место в механизме электродного процесса.

Experiments of asparagines acid water mixtures were held by potential dynamic method and polarography with definite sinusoid current. Platinum electrode was used for exploring, it's potential could be changed to positive or negative meanings. Showed, first, that molecules of asparagines acid, when discharge in the acid mixtures, do that within the boundaries of the oxygen area, second, discharge of the amino acid in mixtures with pH more than 7 lead to increase of electrode process overstrain, and this in its turn can be explained by depolarizator's adsorption and creation of temporary matters. Proved that absorption of that acid on platinum electrode plays important role in the electrode process mechanism.

Ключові слова: вольтамперометрія, потенціал, аспарагінова кислота, фоновий розчин, перенапруга, поляризація, подвійношарова область.

Метою нашої роботи було вивчення механізму електродних процесів окиснення і відновлення аспарагінової кислоти на платиновому електроді в розчинах з різним значенням рН.

Для досліджень використовували вольтамперометричні методи: вольтамперометрію з лінійною розгорткою потенціалу, так званий потенціодинамічний метод, і полярографію із заданим синусоїдним струмом.

Для отримання вольтамперних кривих використали потенціостат ПИ – 50 – 1.1 з програматором ПР – 8, криві записувались з допомогою двохкоординатного самописця, розгортка потенціалу в бік негативних значень була в межах 0 – -1,8В, а в бік позитивних значень в межах 0–2,4В. Швидкість накладання потенціалу була в межах $2,5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Рівноважний потенціал визначали за допомогою цифрового вольтметра і записували дані лише тоді, коли вже не змінювалось в часі певне його значення. Індикаторним електродом був платиновий електрод з візуальною поверхнею $1,4 \cdot 10^{-5}$ м². В якості допоміжного електроду використовували платиновану платинову пластинку з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Електродом порівняння служив аргентхлоридний електрод, який заповнювався насиченим розчином КСl. Розчини аспарагінової кислоти марки “х.ч.”, готували на двічі перегнаній дистильованій воді. Фоновим електролітом слугував розчин солі Na₂SO₄ марки “х.ч.”, рН досліджуваних розчинів змінювали додаванням розчинів H₂SO₄ або NaOH марки “х.ч.”

При вивченні електрохімічних процесів з участю органічних сполук, в першу чергу, необхідно встановити послідовність протікання реакцій перенесення електронів і можливих хімічних реакцій на електроді в даному середовищі.

Електрохімічний процес з участю органічних речовин, особливо на платиновому електроді, тісно пов'язаний з процесом адсорбції деполаризатора. Тому для досліджень електрохімічної поведінки доцільно застосовувати методи, які дозволяли б досліджувати фарадеївські і нефарадеївські процеси. До таких відносять полярографію з заданим змінним струмом.

Принципова електрична схема змонтованої нами установки для отримання кривих з допомогою метода полярографії з заданим змінним струмом описана в роботі [1]. Схема відрізняється від раніше запропонованої [2] тим, що в електрохімічне коло включений елемент для введення сталої складової напруги, а також комп'ютер замість осцилографа.

В осцилополярографії з заданим змінним струмом для отримання відтворюваних полярограм можна [3] стандартизувати електрод за фоновим електролітом. Нами розроблена методика стандартизації з використанням певних стандартних розчинів, зокрема, для платинового мікроелектроду таким розчином може слугувати $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин солі Cu(II) на фоні 1М розчину гідрогенхлоридної кислоти.

Електроокиснення амінокислот є складним процесом. В залежності від природи електроду і рН розчину можуть отримуватись різні продукти

(нітрили, альдегіди і ін.) [2]. При електролізі лужного водного розчину на платиновому аноді буде виділятися кисень. В реакції електролітичного утворення кисню бере участь чотири електрони: $4\text{OH}^{1-} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Процес утворення кисню може відбуватись за декількома електрохімічними стадіями [4], і при цьому можуть утворюватись O_2 , $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, O^{2-} – активні частинки. В залежності від механізму виділення кисню та значення pH розчину може проходити по-різному і окиснення амінокислот [5].

Інтерпретація механізму процесів окиснення органічних речовин ускладнюється тим, що супутнім на платиновому електроді є утворення на його поверхні оксидів металу. Схиляються до думки [6], що для платинового електрода при окисненні його хімічно адсорбованим киснем, чи киснем, що виділяється при електроокисненні води, утворюється в основному моношар PtO. Тож, якщо процес окиснення сполуки відбувається при потенціалах вищих за потенціали виділення кисню (0,7 - 0,8В), то цей процес протікає на оксиді платини [4].

Аналіз потенціодинамічних кривих (рис.1) показує, що наявність у розчині аспарагінової кислоти веде до того, що вигляд вольтамперометричних кривих значно відрізняються за формою від кривих отриманих у фоновому розчині. Початок кривих отриманих у фоновому розчині і отриманих в присутності аспарагінової кислоти за формою подібні, але присутність органічної речовини робить вигляд кривих з менш вираженою хвилюю і зміщує їх в позитивну область потенціалів. Це означає, що відбувається зростання перенапруги електродного процесу. Причиною цього може бути як адсорбція деполаризатора, так і проміжних сполук, що веде до утворення плівки, а подальше зміщення потенціалу в сторону позитивних значень досягає такої величини, при якому адсорбовані молекули починають окиснюватись. Такі міркування погоджуються з перегинами на кривих (рис.1, криві 2,3), які вказують на певні зміни в подвійному електричному шарі.

Подальше зміщення потенціалу електрода в бік позитивних значень викликає різке зростання сили струму, що, мабуть, пов'язано як з розрядом молекул амінокислоти, так і процесом виділення кисню.

Інтенсивність електрохімічного процесу в присутності аспарагінової кислоти в значній мірі залежить від швидкості накладання потенціалу на робочий електрод (рис. 1).

Циклічні вольтамперограми, отримані для розчинів аспарагінової кислоти, показують, що електроокиснення цієї кислоти є необоротним процесом, так як на катодній ділянці кривої відсутні максимуми струму. Моноамінодикарбонові кислоти характеризуються трьома величинами pK_a . Наприклад, при титруванні аспарагінової кислоти визначають pK_a для кожної з двох карбоксильних груп: α -карбоксильна група (pK_{a1}) є дещо більш кислою, ніж β -карбоксильна група (pK_{a2}); їх величини pK_a рівні 1,9 і 3,7 відповідно.

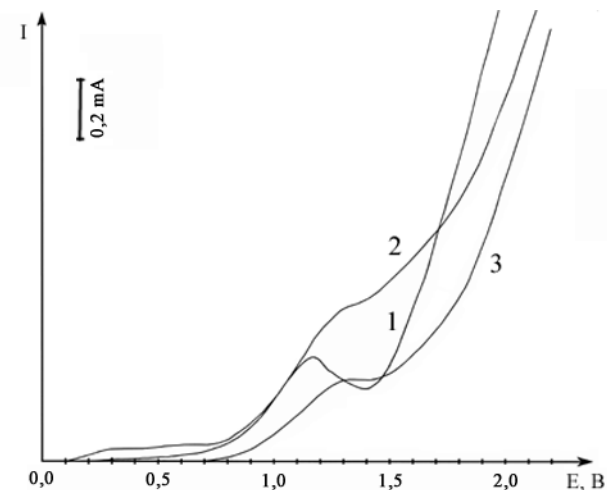
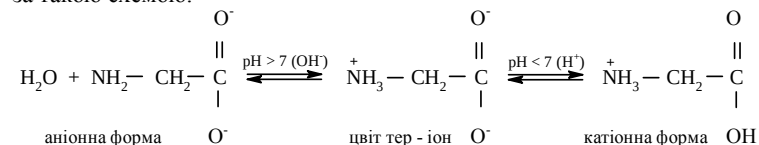


Рис. 1. Анодні вольтамперограми, отримані на Pt-електроді (pH=12, T=295 K):

1. 0,4 М розчин Na_2SO_4 ($V=2 \cdot 10^{-1}$ В/с).
2. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,4 М Na_2SO_4 ($V=2 \cdot 10^{-1}$ В/с).
3. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,4 М Na_2SO_4 ($V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с).

Оскільки pK_a цих груп відрізняються мало, точки перегину на кривій титрування є недостатньо чіткими. Величина pK_{a3} для аміногрупи аспарагінової кислоти рівна 9,6. Ізoeлектрична точка=2,77 [7]

У водних розчинах молекули амінокислот в залежності від pH середовища існують в декількох формах і рівновагу між ними можна подати за такою схемою:



Якщо при тих чи інших різних значеннях pH концентрації катіонної та аніонної форм однакові, то при вимірюванні електропровідності розчину амінокислот їх переміщення до анода і катода не відбувається, а концентрація цвіттер-іонів максимальна [8].

Нами отримані також вольтамперометричні криві (рис. 2) в кислих розчинах аспарагінової кислоти при анодній поляризації платинового електрода. Фоновим електролітом теж слугував 0,4М розчин Na_2SO_4 . Аналіз кривих вказує на те, що при підкисленні розчину Na_2SO_4 до pH=2 на кривій фону при потенціалі 1,3В спостерігається певне підвищення сили струму, що свідчить про розряд молекул H_2O і виділення кисню. Далі, при більш

високих потенціалах йде інтенсивне виділення кисню. В присутності молекул аспарагінової кислоти її розряд відбувається при потенціалах кисневої області, відразу після «подвійношарової», що можна спостерігати, аналізуючи криві 2,3.

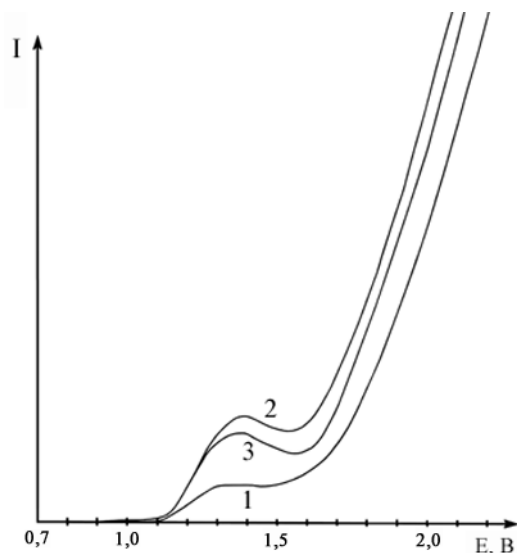


Рис. 2. Анодні вольтамперограми, отримані на Pt-електроді (pH=2, T=295 K):

1. 0,4 М розчин Na_2SO_4 .
2. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,4 М Na_2SO_4 ($V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с).
3. 0,02 М розчин аспарагінової кислоти на фоні 0,4 М Na_2SO_4 ($V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с).

Із цих кривих видно, що молекули органічної речовини розряджаються при потенціалі 1,35-1,4В поряд з виділенням кисню. Це веде до значно більшої сили струму, а потенціали перегину хвилі зміщуються в сторону позитивних значень, що вказує на зростання перенапруги розряду фону.

Помітну відмінність між анодними вольтамперограмами фону та аспарагінової кислоти можна пов'язати лише з адсорбційними процесами, що добре підтверджуються осцилополярографічними дослідженнями таких розчинів.

Встановлено, що на платиновому мікроелектроді характер змін параметрів осцилополярограм залежить від природи фону, інтервалу і напрямку поляризації електрода, pH та концентрації розчину. Про те, що має місце активна адсорбція молекул аспарагінової кислоти на електроді свідчать полярограми, отримані нами методом полярографії з заданим синусоїдним струмом (рис.3). Овальні полярограми, що отримані в розчинах органічної речовини менші за розмірами кривих, що отримані у фоновому розчині. Таке

гальмування у зміні dE/dt , E безумовно обумовлене адсорбцією цієї органічної речовини. Цікавим є те, що зростання гальмуючого ефекту відбувається лише до певного збільшення концентрації, при якій досягається стан повного насичення іонами аспарагінової кислоти на поверхні електрода.

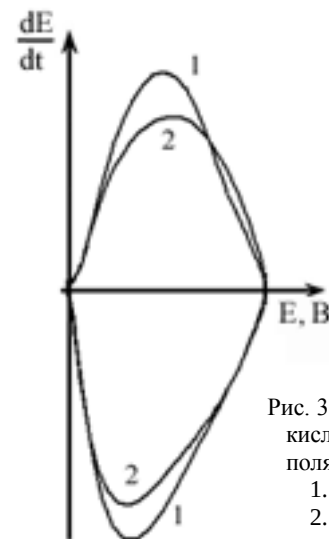


Рис. 3. Полярограми розчинів аспарагінової кислоти на фоні 1 М розчину KCl (анодна поляризація, $E_n=0,6$ В, РП=1,0 В, pH=13,8):
1. 1 М розчин KCl.
2. $4 \cdot 10^{-2}$ М розчин аспарагінової кислоти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Білий О.В., Галаган Р.Л., Біла Л.М., Гуржій Т.В. Про застосування осцилографічної полярографії на твердих електродах // Фармац. журнал. – 1981.- №6. – С. 45.
2. Делимарский Ю. К., Скобец Е.М. Полярография на твердых электродах. – К.: Техника, 1970. – С.134.
3. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по осциллографической полярографии. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 94 – 101.
4. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов.- М.: Мир. 1967.- С. 278 – 285.
5. Органическая электрохимия: В двух книгах: Кн. 1 / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – Пер. с англ. / Под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. – М.; Химия, 1988.- С. 456.
6. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1965. – С.386.
7. Доис Э. Количественные проблемы биохимии.- М.: Мир. 1983.- С.60-63.
8. Ластухин Ю.А., Воронов С.А. Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2001.- С.484