

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АСПАРАГІНОВОЇ КИСЛОТИ В ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ

Окиснювальні перетворення охоплюють всі види харчових речовин (вуглеводи, амінокислоти, жирні кислоти), супроводжуються виділенням енергії з утворенням великої кількості проміжних сполук, що вступають в різні реакції біосинтезу. Важливу роль в цих процесах відіграють електрохімічні явища. З цієї точки зору дослідження електрохімічного окиснення, зокрема, амінокислот є актуальним питанням.

При вивченні електрохімічних процесів з участю органічних сполук, в першу чергу, необхідно встановити послідовність перебігу реакцій перенесення електронів і можливих хімічних реакцій на даному електроді в даному середовищі [1,2]. Для повного розуміння сутності процесу треба знати природу кожної хімічної та електрохімічної реакції, також роль різних факторів, що впливають на них. Складність встановлення механізму електрохімічного процесу є причиною того, що більшість досліджень, які присвячені органічній електрохімії, зокрема, механізму амінокислот, обмежені лише частковим описом [3-6]. Важливою особливістю електрохімічної поведінки амінокислот є взаємний вплив усіх компонентів системи один на одного, що значно утруднює інтерпретацію експериментальних результатів при визначенні фізико-хімічних параметрів електродного процесу. На сьогоднішній день мало робіт, які присвячені механізму електроокиснення амінокислот, а результати, які одержані, є досить суперечливі.

Мета нашої роботи полягала в дослідженні механізмів електродних процесів окиснення аспарагінової кислоти на гладкому платиновому електроді у лужних розчинах з різним значенням рН, та знаходженні кореляції між електрохімічними процесами і відповідними квантово-хімічними розрахунками.

Експериментальна частина

Для дослідження використали вольтамперометрію з лінійною розгорткою потенціалу, хронопотенціометрію з контрольованим синусоїдним струмом та квантово-хімічний метод РМЗ при повній оптимізації геометрії молекул.

Вольтамперометричні дослідження проводили за допомогою потенціостата ПИ-50-1. Потенціодинамічні криві записувались за допомогою комп'ютерної програми Plotter. Для проведення вольтамперометричних досліджень використовували трьохелектродну комірку. Струм і потенціал реєстрували комп'ютером. Розгортку потенціалу в бік більш позитивних значень задавали в межах 0-2.4В. Швидкість зміни потенціалу (V) становила 0.02-0.1В/с. Індикаторним електродом служила платинова дротина з площею $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. Як допоміжний електрод застосовували платинову платиновану 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 менша ніж допоміжного. Електродом порівняння слугував насичений аргентум-хлоридний електрод. Досліди виконувались за відсутності примусового перемішування. Рівноважний потенціал визначали за допомогою цифрового вольтметра і записували дані лише тоді, коли вже не змінювалось в часі певне його значення.

Хімічна очистка поверхні індикаторного електроду для потенціометричних досліджень проводилась в хромовій суміші, а потім – в етиловому спирті, який видаляли з поверхні багаторазовим змиванням двічі перегнаною водою. Всі дослідження проводили в інертному аргоновому середовищі.

Принципова електрична схема установки для одержання кривих з допомогою методу хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом описана в [7]. Схема відрізняється від раніше запропонованої [8] тим, що в електрохімічне коло включений елемент для введення сталої складової напруги, а також комп'ютер замість осцилографа.

В хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом для одержання відтворюваних полярограм можна стандартизувати електрод за фоновим електролітом [9]. Нами розроблена методика стандартизації з використанням певних стандартних розчинів, зокрема, для платинового мікроелектроду таким розчином може слугувати $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчин солі Cu(II) на фоні 1 М розчину хлороводневої кислоти. В даній роботі застосували змінний синусоїдний струм від електромережі.

Нам вдалося запропонувати в техніці комп'ютерної реєстрації полярограм критерій такого рівня їх відтворюваності, щоб кількісні вимірювання були достатньо достовірними. Проте, оскільки в хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом для інтерпретації полярограм досліджуваної речовини передбачено обов'язкове порівняння її з полярограмою фону, то, для належного рівня

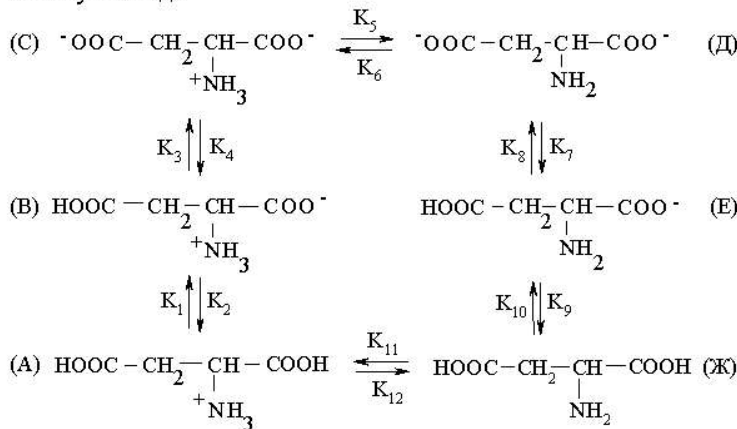
відтворюваності експериментальних даних важливо забезпечити якомога кращу відтворюваність полярограм фону перед одержанням полярограм досліджуваної речовини.

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

Результати і обговорення

Аспарагінова кислота – трьохосновна з рК 2.09, 3.86 і 9.82. Структуру і склад цієї кислоти обумовлюють різні багатоступеневі рівноваги процесу дисоціації при відповідних значеннях рН розчину, що включають утворення цвіттер-йонів, катіонів і аніонів.

Для аспарагінової кислоти пропонуємо цикл рівноваг у такому вигляді:



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

Сигнали про те, що ця амінокислота електроокиснюється, з'являються на кривих лише одержаних 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 (Д). Збільшення концентрації такої активної форми деполаризатора можливе шляхом зміщення загальної рівноваги, збільшуючи рН середовища. При поступовому підвищенні рН, спочатку у незначній мірі, на кривих з'являються хвилі, що вказують на певне електроокиснення молекул кислоти (рис. 1).

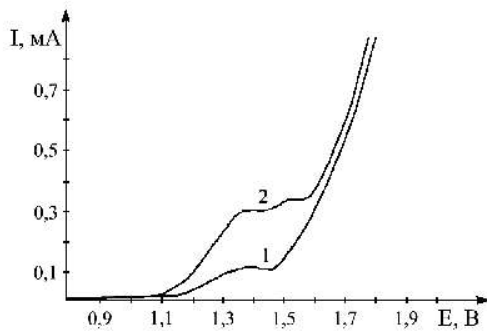


Рис. 1. Вольтамперометричні криві електроокиснення 0.02M розчину аспарагінової кислоти на Pt-електроді (фон - 0.5M LiClO₄, V-0.05B/c, T= 298K) 1 – рН=10; 2 – рН=12.

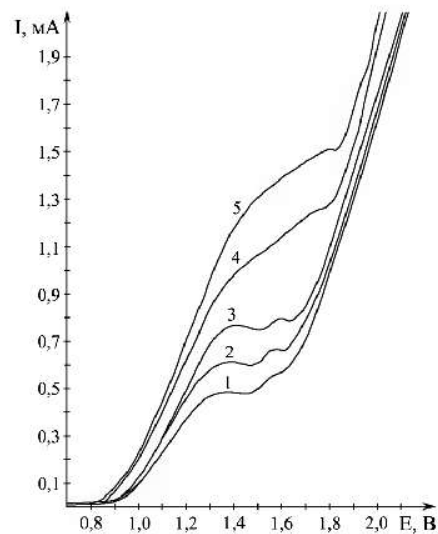


Рис. 2. Залежність вольтамперометричних кривих електроокиснення 0.02M розчину аспарагінової кислоти на Pt-електроді від концентрації доданого луку (NaOH) (фон -0.5M LiClO₄ V-0.05B/c, T=298K) 1 – $c=5 \cdot 10^{-2}$ M; 2 – $c=5.5 \cdot 10^{-2}$ M; 3 – $c=6.5 \cdot 10^{-2}$ M; 4 – $c=8.7 \cdot 10^{-2}$ M; 5 – $c=8.9 \cdot 10^{-2}$ M.

При кожній наступній порції доданого луку максимуми або перегини на кривих піднімаються все вище (крива 2). Окрім цього, на кривих з'являється друга хвиля електроокиснення цієї кислоти. Такий характер зміни кривих безумовно пов'язаний зі зміщенням рівноваг дисоціації в сторону утворення більшої концентрації повністю негативно заряджених йонів.

Співвідношення концентрації акцепторів протонів до концентрації донорів протонів $[A^-]/[HA]$ можна розрахувати за рівнянням Гендерсона-Хассельбалха [10]:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Якщо застосувати це рівняння до визначення відношення $[A^-]/[HA]$ для аспарагінової кислоти, то при $pH=9$ воно складатиме 0.15, або 1 до 7 на користь донора протонів. При такому pH , не дивлячись на присутність у розчині певної кількості аніонів, процес електроокиснення не фіксується. Імовірно, гальмує цей процес наявність у частинки при такому pH позитивно зарядженої групи $^+NH_3$.

При підвищенні pH розчину до 10 відношення $[A^-]/[HA]$ складає 1.5 до 1 вже на користь акцептора протонів і на кривих, одержаних у такому розчині, з'являються сигнали про електроокиснення деполаризатора. Найбільш характерними і чіткими є криві, що одержані при $pH=12$, де концентрація $[A^-]$ перевищує концентрацію $[HA]$ більше ніж у 150 разів. Проте, якщо співвідношення акцепторів і донорів протонів при зміні pH від 10 до 12 зростає у 100 разів, то сила струму міняється лише в 3.1-3.7 рази. Така невідповідність можливо пов'язана з кінетичними ускладненнями процесу.

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 йонами Na^+ . Відсоток такого зв'язування залежатиме від співвідношення концентрації амінокислоти і цього йона. Якщо врахувати те, що наші дослідження проводились у розчинах на фоні $0.5M NaClO_4$ і підключування здійснювалось за рахунок $NaOH$, то відносно концентрації йонів амінокислоти концентрація Na^+ більша у 5 разів.

Цікавим є те, що вольтамперометричні криві, одержані в розчинах після деякого часу їх приготування (рис. 1, крива 2) дещо відрізняються від кривих, одержаних в свіжеприготовлених розчинах (рис. 2).

Ця відмінність полягає в тому, що на вольтамперометричних кривих, одержаних у свіжеприготовлених розчинах, на відміну від кривих одержаних в розчинах після деякого часу приготування, змінюється не тільки інтенсивність розряду амінокислоти, але і потенціал початку розряду. На нашу думку, в таких розчинах введений луг виступає як деполаризатор, змішуючи потенціал розряду амінокислоти в сторону менш позитивних значень потенціалів на 0.3В. По-перше, це вказує на складність процесу електроокиснення молекул аспарагінової кислоти, по-друге, мабуть з часом у сильнолужному середовищі поглиблюються певні структурні зміни аніонів аспарагінової кислоти.

Встановлено, що на платиновому мікроелектроді характер змін параметрів полярограм 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, одержані нами методом хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом (рис. 3). Овальні полярограми, що одержані в розчинах органічної речовини менші за розмірами кривих, що одержані у фоновому розчині. Таке гальмування у зміні $dE/dt, E$, безумовно обумовлене адсорбцією цієї органічної речовини. Це можна пояснити тільки специфічними змінами у ПЕШ, що пов'язано із механізмом електродного процесу. Цікавим є те, що зростання гальмуючого ефекту відбувається лише до певного збільшення концентрації, при якій досягається стан повного насичення йонами аспарагінової кислоти на поверхні електрода.

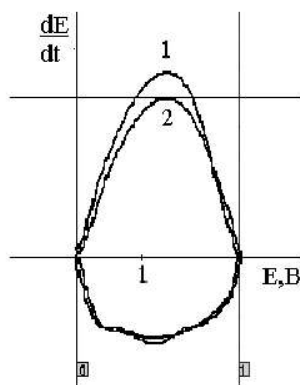


Рис. 3. Полярограми розчинів аспарагінової кислоти на фоні $1M KCl$ (АП, $E_{поч}=0.6B$, $PP=1.0B$, $pH=11$, аргонове середовище):
1 – фон; 2 – $2 \cdot 10^{-2}M$

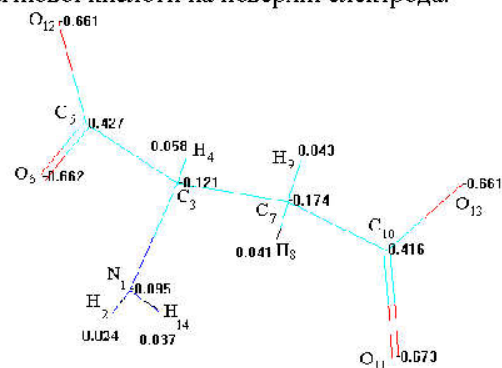


Рис. 4. Будова диваніона аспарагінової кислоти в лужному середовищі

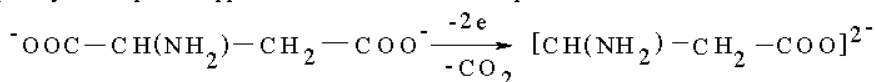
З метою передбачення механізму електрохімічного окиснення діаніона аспарагінової кислоти в лужному середовищі проведені відповідні квантово-хімічні розрахунки. Відомо, що електроокиснення моноамінокарбонових кислот веде до утворення як ряду проміжних сполук так і кінцевих нітрилів і альдегідів [11]. Електроокиснення моноамінодикарбонових кислот безумовно протікає значно складніше. Розрахунки вказують на те, що в першу чергу буде відбуватись процес декарбоксілювання карбоксильної групи, яка ближче розміщена до аміногрупи. Це підтверджується зарядами на атомах, довжинами та порядками зв'язків (рис. 4, табл. 1).

Таблиця 1

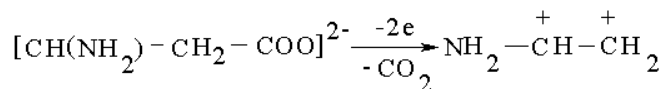
Довжини та порядки зв'язків для діаніона аспарагінової кислоти

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

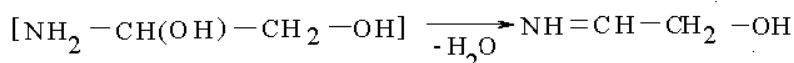
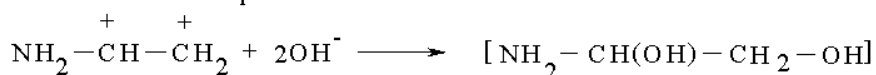
Процес декарбоксілювання здійснюється за рахунок розриву зв'язку C₃-C₅. Даний розрив може відбуватись за гомолітичним та гетеролітичним механізмом. При гомолітичному розриві процес декарбоксілювання здійснюється за рахунок відщеплення одного електрона. Другий неспарений електрон ВЗМО є *p*-електроном C₃ атома Карбону. Довжина зв'язку між його атомами (C₃-C₅) складає 3.41Å, 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 декарбоксілювання за рахунок гетеролітичного розриву зв'язку C₃-C₅. При цьому пара електронів ВЗМО належать C₃ Карбону. Утворений фрагмент є залишком аспарагінової кислоти і несе негативний заряд:



Ентальпія утворення його складає -23.46 кДж/моль. Даний фрагмент, маючи незначну ентальпію утворення, досить легко руйнується за рахунок відщеплення двох електронів. З енергетичної точки зору в кількісному відношенні даний процес більш вигідніший, ніж руйнування утвореного комплексу при гомолітичному розриві. Діаніон, який руйнується за рахунок відщеплення двох електронів, веде до миттєвого проходження декарбоксілювання іншої карбоксильної групи та з наступним відривом двох електронів.



Дані процеси проходять на поверхні електрода. Після завершення процесів декарбоксілювання утворений дикатіон десорбується з поверхні електрода в приелектродний шар розчину. Дикатіон, маючи позитивні заряди на атомах Карбону та Нітрогену, вступає у взаємодію з гідроксогрупами середовища. Даний катіон, приєднуючи дві гідроксогрупи, перетворюється в іміноспирт. Утворений іміноспирт є кінцевим продуктом окиснення аспарагінової кислоти.



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.

Таким чином, наявність у молекулі аспарагінової кислоти двох карбоксильних груп значно ускладнює процес їх електроокиснення.

РЕЗЮМЕ

Потенціодинамічним методом та методом хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом на платиновому електроді досліджено процес електроокиснення молекул аспарагінової кислоти в лужному середовищі. Квантово-хімічними розрахунками підтверджено, що реакція електрохімічного окиснення кислоти в даному середовищі є багатостадійною, а утворений іміноспирт є кінцевим продуктом окиснення аспарагінової кислоти.

РЕЗЮМЕ

Потенциодинамическим методом и методом хронопотенциометрии с контролируемым током на платиновом электроде исследован процесс электроокисления молекул аспарагиновой кислоты в щелочной среде. Квантово-химическими расчётами подтверждено, что реакция электрохимического окисления кислоты в данной среде есть многостадийной, а образованный иминоспирт является конечным продуктом окисления аспарагиновой кислоты.

SUMMARY

Explored electrooxidation processes of aspartic acid at the platinum electrode by potentiodynamic and chronopotentiometric with controlled sinusoid current methods in alkaline media. Quantum-chemical calculations proved, that electrochemical oxidation reaction of acid in that media is multistaged. Stated conclusions, that created imine alcohol is final product of aspartic acid oxidation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хазанова О.А., Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Электроокисление органических веществ на платиновом электроде // Докл. АН СССР. - 1965. - №5. - Т.9. - С.588-596.
2. Ф.Я. Армстронг. Вольтамперометрия белковых пленок: выяснение механизмов биологического окисления и восстановления. // Электрохимия. - 2002. - Т. 38. - №1. - С. 58-73.
3. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ - Л.: Химия, 1976. - 285 с.
4. Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е. Электрохимия органических соединений. Тезисы докладов XVI Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений " ЭХОС-2006" - Новочеркасск. - 2006. - С. 146.
5. Годжаев Н., Алиев И.- Баку. Квантово-химические расчеты электронной структуры аминокислотных остатков пролина и L-,D- изомеров аспарагиновой кислоты // Журнал университета Кавказ, серия Естественная и техника. - 2006. - №17. - С.99-106.
6. Potentiometric studies on some α -amino acid-Schiff bases and their manganese (III) complexes in dimethylsulfoxide-water mixtures at 25°C. // J. Solut. Chem. - 2004. - N12. - P. 1539-1547.
7. 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.
8. Делимарский Ю. К., Скобец Е.М. Полярография на твердых электродах. - К.: Техника, 1970. - С. 134.
9. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по осциллографической полярографии. - М.: Высшая школа, 1973. - С. 94-101.
10. Химия. Справочное руководство / (Перевод с немецкого под редакцией Ф.Г. Гаврюченкова и др.) / - Л.: Химия, 1975. - С.347.
11. 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. - 456 с.

Поступило до редакції 08.12.2007 р.

О.П. Шевченко

Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького

УДК 541 138. 3. 546

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ АЦЕТОНІТРИЛУ НА МАСИВАХ ГОСТРІЙНИХ СТРУКТУР НІКЕЛЮ

Дослідження процесів електрохімічного відновлення ацетонітрилу представляє інтерес для одержання первинних амінів [1]. Ацетонітрил досить часто використовують як фоновий розчинник при багатьох електрохімічних органічних синтезах, тому дослідження його електрохімічної поведінки залишається актуальним. Значний вплив на електрохімічний процес його відновлення має природа електрода, зокрема стан її поверхні. Аліфатичні нітрили не відновлюються на електродах з високою перенапругою виділення водню. До ефективних електродних матеріалів, для цього процесу, відносять паладій, мідь, нікель. Причому, на гладких електродах аліфатичні нітрили відновлюються з низьким виходом продукту. Вихід можна збільшити за рахунок використання електродів, які мають добре розвинену зовнішню поверхню. В роботах [2,3] встановлено, що ацетонітрил відновлюється із більшим виходом на електродах, одержаних при електроосаженні родію у вигляді аморфної маси. Ступінь електрохімічного перетворення ацетонітрилу зростає також на електродах, які характеризуються значною адсорбційною здатністю до водню. До таких електродів можна віднести масиви гострійних структур металів типу кластер – глобула – поверхня [4].