

5. Аксiмєнтьєва О.І., Черпак В.В., Глушик І.П., Стахіра П.Й., Польовий Д.О. Дослїдження сенсорних властивостей плївок поліамiнiну, отриманих методом вакуумного напилення // Сенсорна технiка. - 2006. - № 5 (4). - С.123-129.
6. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. - Л.: Химия, 1985. - 248 с.
7. Браун Д., Флорд А., Сейнзбери М. Сектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992. - С. 31-33.
8. Konopel'nik O.I., Aksimentyeva O.I., Grytsiv M.Ya. Electrochromic transitions in polyaminoarene films electrochemically obtained on the transparent electrodes // Materials Science, 2002. - V.20, N4. - P.49-59.
9. Полевой Д.А., Аксiмєнтьєва Е.И. Спектроэлектрохимическое исследование поли-аминоаренов в протонных средах // Всерос.совещ. с межд.уч. «ЭХОС-2006», Новочеркасск, Россия, Сентябрь 2006. - Тез.докл. - С.159-160.
10. Pankove I. (Ed.) Display Devices / J-Springer-Verlag N.Y., 228(1980).
11. Poliovyi D., Bahmatiuk B., Aksimentyeva O., Konopel'nik O. Impedance studies of the charge transport in the electrochromic polymer layers. // Int. Conf. "ICEPOM-6", Jalta, Crimea, Ukraine, 26-30 September 2006. - Abstracts, Nauk.Svit, 2006. - P.62-63.

Поступило до редакції 25.12.2006 р.

О.А. Лут, О.В. Білий
Черкаський національний університет
ім. Богдана Хмельницького

УДК 541.138. 3. 539. 193

ПОТЕНЦІОДИНАМІЧНЕ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ МЕТІОНІНУ НА ПЛАТИНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ У ВОДНИХ ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ

Вiдомо, що у водних розчинах амінокислоти є амфолітами, вони добре розчиняються в кислому і лужному середовищах внаслідок утворення солей. Поблизу ізоелектричної точки розчинність амінокислот мізерна. В залежності від рН середовища амінокислоти утворюють різні за зарядом частинки і це обумовлює відповідні їх специфічні властивості. За низьких значень рН моноаміномонокарбонові кислоти є двохосновними [1,2]. При підвищенні рН приблизно до 6 (ізоелектрична точка) карбоксильна група втрачає протон, внаслідок чого утворюється електрично нейтральний дипольний йон або цвіттер-йон $\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^-$. Подальше збільшення рН приводить до відщеплення ще одного протона і утворення йона $\text{NH}_2\text{CHR}\text{COO}^-$. Величина рК першої стадії йонізації, тобто йонізації α -карбоксильної групи, дорівнює 2-2.5, а величина рК другої стадії йонізації – 9-10. Дані про кислотно-основні характеристики амінокислот мають виключно важливе значення, перш за все, для розуміння багатьох властивостей білків.

Заслугує на увагу й електрохімічна поведінка амінокислот у водному розчині з різними величинами концентрації деполаризатора, водневих йонів та температури. Адже вiдомо, що у процесах життєдiяльностi вiдiграють важливу роль i електрохімічні явища, обумовлюючи, зокрема, електрохімічні властивості нервових і м'язових клітин, що проявляються в їх біоелектричних потенціалах та виявляють себе в окиснювальних реакціях.

Дані літератури про електрохімічну поведінку амінокислот стосуються, в основному, вивчення впливу природи електрода та умов електролізу розчину амінокислот на вихід продуктів [4,5], їх електропровідності [6,7]. Механізмам електроокиснення і електровiдновлення амінокислот уваги приділено [8], на нашу думку, недостатньо. Тому дослідження електрохімічного окиснення метіоніну на платиновому електроді та впливу різних факторів (концентрації деполаризатора, рН, температури розчину, швидкості зміни потенціалу) на цей процес і стало предметом цієї роботи.

Метіонін-постійна складова живої тканини. Наявність його в складі білків, ферментів, гормонів часто визначають їх біологічну активність. Особлива роль метіоніну в обміні речовин пов'язана з тим, що в його молекулі міститься рухлива метильна група, яка може переходити до інших сполук в процесі переметилування [9]. Метіонін може також піддаватись декарбоксилуванню та іншим окиснювальним процесам [10].

При дії на первинні амінокислоти нітритною кислотою виділяється азот, аміногрупа замінюється на оксигрупу [10]. Таким же чином на амінокислоти діють і інші сильні окисники.

Електроокиснення амінокислот є набагато складнішим процесом. При електролізі лужного розчину на платиновому аноді за схемою $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ виділяється кисень. Цей процес може відбуватись за кількома електрохімічними стадіями з утворенням проміжних активних частинок $\text{O}\bullet$, $\text{OH}\bullet$, O^- , O^{2-} [11]. Механізм виділення кисню, а також рН розчину, природа електроду, по-різному впливають на механізм окиснення

амінокислот. Окиснення може проходити до утворення нітрилів, альдегідів та деяких інших сполук [8]. Якщо анодом служить платина, то її поверхня при потенціалах вищих за 0.7-0.8В окиснюється або хімічно адсорбованим киснем, або тим, що виділяється при розкладі води. При цьому, утворюється, в основному, моношар з PtO [12]. Тож якщо відбувається окиснення сполуки на платиновому електроді при потенціалах, вищих за потенціал виділення кисню, то цей процес йде на поверхні оксиду платини. Важливим фактором впливу на механізм електроокиснення є також адсорбція молекул на поверхні електроду [8].

Експериментальні результати та їх обговорення

Для дослідження водного розчину метіоніну скористались вольтамперометрією з лінійною розгорткою потенціалу. Електрохімічні вимірювання виконувались за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8. Струм і потенціал реєстрували двокоординатним самописцем. Розгортку потенціалу в бік більш позитивних значень задавали в межах 0-2.4В. Швидкість зміни потенціалу (V) становила 0.25-1мВ/с. Як індикаторний електрод використовували платинову дрітину з площею $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, а допоміжний – платинову платинову пластинку з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Електродом порівняння слугував насичений аргент-хлоридний електрод. Розчини готували на бідистиляті. Використовували як фоновий електроліт розчин солі Na_2SO_4 марки "х.ч.", метіонін-фірми "Corp. Ltd., Китай", марки "х.ч.". рН розчинів змінювали додаванням розчину NaOH , марки "х.ч.". Дослідження проводили в аргоновому середовищі.

Потенціодинамічні криві (рис.1-3) свідчать, що метіонін окиснюється при потенціалах кисневої області, зразу після "подвійношарової", тобто коли поверхня електрода покривається продуктами взаємодії кисню з платиною. Ділянку а,б на кривих 1-4 (рис.1), мабуть, зумовлює процес окиснення молекул води. Проте, в порівнянні з кривою для фону, ці ділянки на кривих для метіоніну, не містять максимумів, що вказує на гальмування процесу розряду води. Це, на нашу думку, можна пояснити тим, що утворення в лужному середовищі негативно заряджених частинок метіоніну сприяє їх адсорбції на електроді і тим самим утруднює окиснення води. Отже, в цілому, метіонін виступає інгібітором процесу розряду молекул води. При збільшенні концентрації інгібуюча здатність метіоніну зростає.

Подальший хід кривих для метіоніну, ділянка в,с, відрізняється від кривої для фонового розчину, що пов'язане з процесом електрохімічного окиснення метіоніну. Інтенсивність процесу окиснення залежить від концентрації (рис. 1).

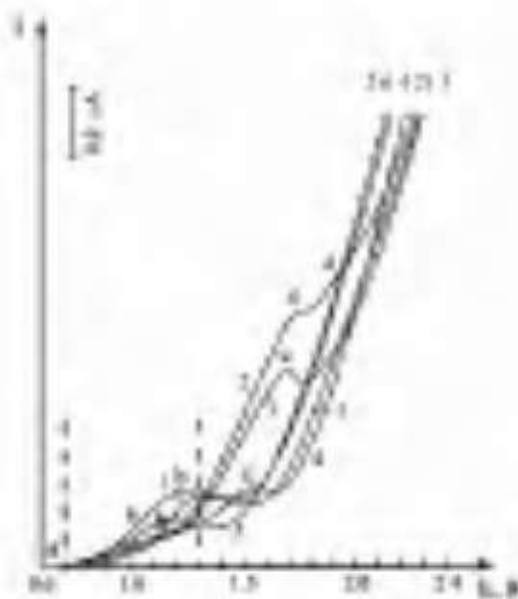


Рис.1. Вольтамперометричні криві, отримані на Pt електроді в розчинах метіоніну різної концентрації на фоні 0.5M розчину Na_2SO_4 (рН-12, T-295K, V-0,05В/с):

1. фон; 2. 0.01M; 3. 0.05 M; 4. 0.1 M

Для $5 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ M розчинів метіоніну криві при потенціалах 1.500-1.700В проходять через максимум, при подальшому збільшенні потенціалу максимуми зникають, і в межах потенціалів 1.800-2.200В криві піднімаються різко вгору. Процес, що характеризується ділянкою в,с (рис.1) імовірно протікає за схемою

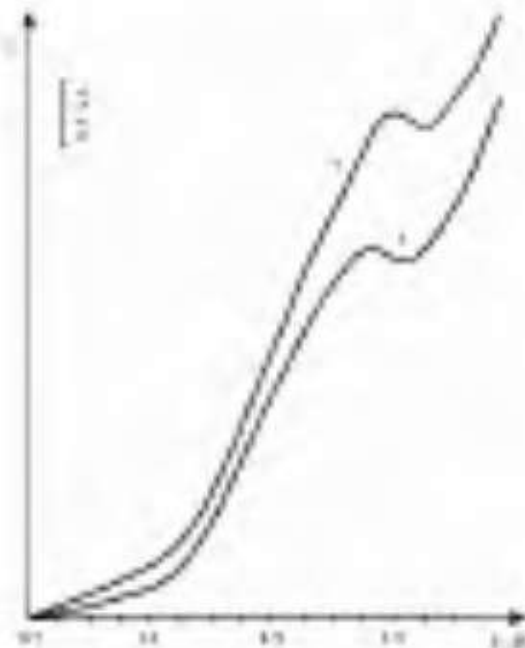
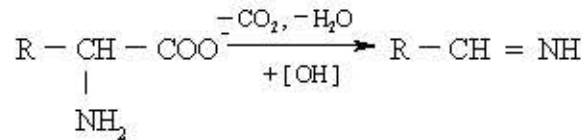


Рис.2. Вольтамперометричні криві, отримані на Pt електроді в 0.1M розчині метіоніну на фоні 0.5M розчину Na_2SO_4 (рН-12, T-295K):

1. $V \cdot 2 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2. $V \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ В/с

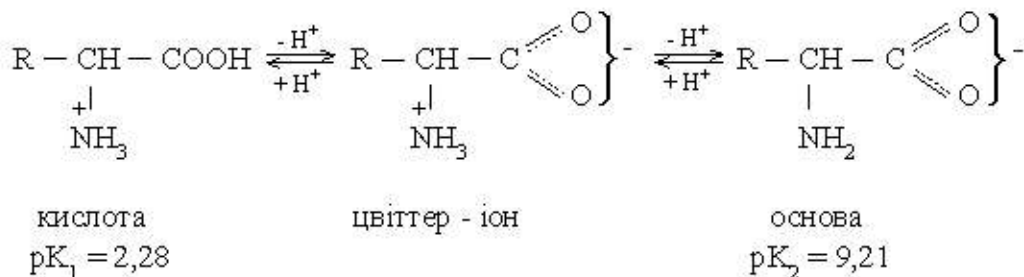


Утворений імін гідролізує і перетворюється в альдегід RCHO [10].

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 прямолинійною, що може бути зумовлено супроводженням процесу електроокиснення метіоніну хімічною реакцією, або адсорбцією. В точці с 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 (de), що вказує на багатостадійність електрохімічного процесу.

Неоднозначною є залежність процесу електрохімічного перетворення метіоніну від pH розчину. Кислотно-основна рівновага для метіоніну подається такою схемою [13]



В залежності від концентрації гідроксильних груп у розчині рівновага змщується 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. На нашу думку, при зміні pH розчину і зміні кількості негативно заряджених іонів метіоніну, підсилюється або послаблюється інтенсивність їх адсорбції.

При збільшенні швидкості зміни потенціалу електрода, струм електроокиснення метіоніну зростає (рис. 2), що обумовлюється збільшенням градієнта концентрації деполаризатора біля поверхні електрода. Зміщення максимуму на вольтамперограмах у бік більш позитивних значень потенціалів при збільшенні швидкості зміни потенціалу означає, що окиснення ускладнюється, і що процес стає більш необоротним.

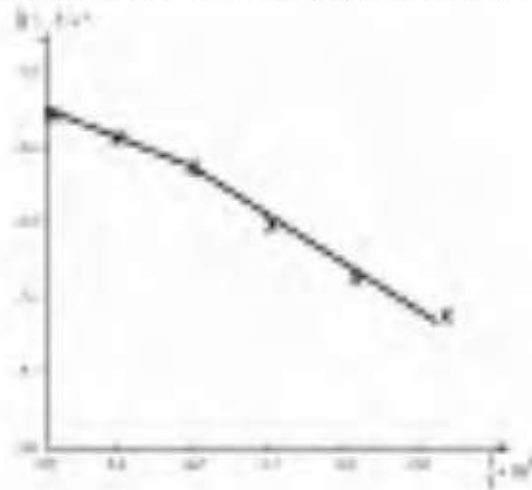


Рис.3. Залежність $\lg i$ від $1/T$ для реакції електроокиснення метіоніну в 0,1M розчині (pH=12, V=0.05В/с, фон=0.5M розчин Na_2SO_4).

З метою передбачення електронного механізму процесу електроокиснення метіоніну в даній роботі паралельно проведені і квантово-хімічні розрахунки цієї молекули та йонів, які утворюються у лужному середовищі при дисоціації. Розрахунки виконували за допомогою комп'ютерної програми Hyper Chem з використанням методу РМ3 при повній оптимізації геометрії молекул. Вона полягає в тому, що програма автоматично обраховує повну енергію досліджуваної структури, зводячи її до мінімуму, починаючи із заданої нами стартової геометрії молекули.

Нами встановлено, що на процес електроокиснення метіоніну суттєво впливає температура. Залежність густини струму від оберненого значення температури може бути виражена рівнянням $\lg i = B - A/T$ подібним за змістом до рівняння Арреніуса [14]. На рис. 3 подана напівлогарифмічна залежність густини струму максимумів електроокиснення метіоніну від значень оберненої температури, з якої слідує, що енергія активації ($E_{\text{акт}}$), яку можна визначити за тангенсом кута нахилу прямої в межах 283-333К неоднакова. При температурах до 313К $E_{\text{акт}}$ дещо вища за її значення при вищих температурах. Підвищення температури розчину веде до поступового зниження перенапруги процесу, а це можна пов'язати з полегшенням доставки метіоніну до поверхні електрода за рахунок збільшення швидкості дифузії та зменшенням енергії активації молекул.

Для характеристики реакційної здатності речовин частіше використовують заряди на атомах, довжини хімічних зв'язків, енергії граничних молекулярних орбіталей. Відомо [15], 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.

Розрахунки для молекули метіоніну та відповідних іонів дозволили отримати значення енергій граничних молекулярних орбіталей, довжини та порядки хімічних зв'язків, визначати заряди на атомах, значення теплот утворення та величину повної енергії.

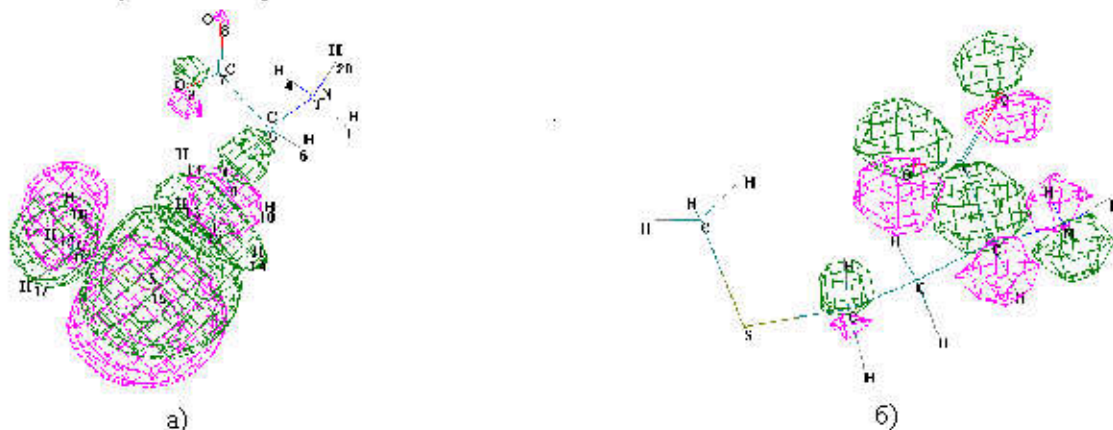


Рис.4. Хвильові функції ВЗМО негативно зарядженого йона метіоніну: а) в нейтральному середовищі; б) в лужному середовищі

В нейтральному середовищі (рис.4а) електронна густина як НВМО так і ВЗМО розміщена в основному на атомі сульфуру. Це підтверджує, що за даних умов карбоксильна група та аміногрупа не можуть бути реакційними центрами реакції окиснення. В лужному середовищі електронна густина ВЗМО розміщена на карбоксильній групі, частка якої складає 0.60, а на атомах нітрогену і карбону – 0.25 (рис.4б). Ці дві групи потенційно є реакційними центрами реакції окиснення. Більшу імовірність реакції електроокиснення слід чекати за рахунок декарбоксилювання, так як на даній групі міститься більше половини електронної густини ВЗМО.

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

РЕЗЮМЕ

Потенціодинамічним методом проведено електроокиснення метіоніну на платиновому електроді у водних лужних розчинах. Досліджено вплив на електроокиснення метіоніну концентрації, рН середовища, температури, швидкості зміни потенціалу електрода. Проведені квантово-хімічні розрахунки, підтверджують, що в лужному розчині в першу чергу відбуватиметься декарбоксилювання молекул метіоніну, проте може мати місце й окиснення аміногрупи.

РЕЗЮМЕ

Потенциодинамическим методом провели электроокисление метионина на платиновом электроде в водных щелочных растворах. Исследовано влияние на электроокисление метионина концентрации, рН среды, температуры, скорости изменения потенциала электрода. Выполнены квантово-химические расчёты, которые подтверждают, что в щелочном растворе, в первую очередь, происходит декарбоксилирование молекул метионина, хотя может иметь место и окисление аминогруппы.

SUMMARY

Electro-oxidation of methionine at the platinum electrode was conducted by potential-dynamic method in alkaline water media. Explored influence of concentration, pH of media, temperature, change velocity of electrode potential at electro oxidation of methionine. Simultaneously quantum-chemical calculations were held, they prove, that in alkaline solution decarbonation of methionine molecule takes place at first, still oxidation of amino-group (amides) can happen.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ленинджер А. Основи біохімії.-М.: Мир, 1985. - Т.1 - С.107-136.
 2. Ленинджер А. Біохімія.-М.: Мир, 1974. - С.99.
 3. Пасьнський А.Г. Біофізическа хімія.-М.: Висшя школа, 1968. - С.165.
 4. Weinberg N.L. and Weinberg H.R. // Chem. Rev., 68, 499 (1968).
 5. Mohiner D.M., Agams R.N., and Argersinger W.I. Jr., J.I.Am.Chem.Soc., 84, 3618 (1962).
 6. Аристов И.В., Бобрешова О.В., Елисеєв С.Я., Кулинцов П.И. Подвижности ионов глицина и аланина в солянокислых растворах при 25°C // Электрохимия. - 2000. - Т.36. - №3. - С.361-364.
 7. Аристов И.В., Бобрешова О.В., Стрельникова О.Ю. Ионизация глицина и L-аланина в смешаном водном растворе // Электрохимия. - 2002. - Т.38. - №5. - С.633-636.
 8. Органическая электрохимия. В двух книгах: Кн.1 (Под ред.М.Гейзера и Х.Лунда. - Пер.с англ.) Под ред В.А. Петросяна.-М.; Химия, 1988. - С.456.
 9. Западнюк В.И., Купраш Л.П., Заика М.У., Безверха И.С. Аминокислоты в медицине.-К.: Здоров'я, 1982. - С.96-100.
 10. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии.-М.: Химия, 1969. - Т.1. - С.493.
 11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. - М.: Высшая школа, 1965. - С.386.
 12. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных реакций. -М.: Мир, 1967. - С.278-285.
 13. Химия. Справочное руководство / (Перевод с немецкого под редакцией Ф.Г. Гаврюченкова и др.) / - Л.: Химия, 1975. - С.347.
 14. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ - Л.: Химия, 1976. - С.285.
 15. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.. Теория строения молекул. - Ростов-на Дону. Феникс, 1997. -С.311.
- Поступило до редакції 20.12.2006 р.*

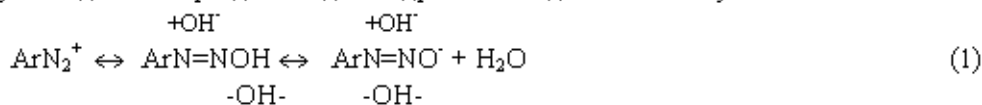
М.Г Волосянко, Є.Р. Лучкевич
Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
м. Івано-Франківськ

УДК 547.556.7

ВПЛИВ ГІДРОКСИЛЬНОЇ ГРУПИ В АНЕЛЬОВАНОМУ ЯДРІ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ СУЛЬФОНАФТАЛІНДІАЗОНІЇВ

Основною характеристикою катіону арилідіазонію, як і будь-якого органічного катіону, є його кислотність.

Кислотно-основні властивості діазонієвих солей, як відомо, описуються з допомогою рівняння, яке передбачає утворення продукту послідовного приєднання двох гідроксиль – діазотат-аніону



Вплив різноманітних замісників на кислотно-основні перетворення в основному представлено похідними бензолдіазонієв. Серед похідних нафталіну зроблені окремі спроби вивчення перетворення сульфо- [1,2] та нітропохідних [3]. Вплив гідроксильної групи на властивості нафталіндіазонію взагалі не вивчався. Найчастіше як діазоскладові для синтезу азобарвників використовуються орто-гідроксидіазопохідні.

Об'єктом дослідження вибрано гідроксипохідні нафталіндіазонієв, які містили 6 гідрокси- та діазогрупи у різних ядрах нафталіну та знаходились у різних положеннях відносно один одного. Вихідними сполуками обрано аміни, які використовуються у синтезі барвників як азоскладові: 4-аміно-5-гідрокси-2,7-нафталіндисульфорова кислота, 6-аміно-4-гідрокси-2-нафталінсульфорова кислота та 7-аміно-4-гідрокси-2-нафталінсульфорова кислота, які попередньо продіазотували. В результаті отримали 5-гідрокси-2-діазо-2,7-сульфонато-нафталін (I), 4-гідрокси-6-діазо-2-сульфо-нафталін (II) і 4-гідрокси-7-діазо-2-сульфонато-нафталін (III).