

УДК 544.654.076.324.2

О.А. Лут, О.П. Шевченко, О.І. Аксіментьєва

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОКИСНЕННЯ ГЛУТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Методом циклічної та лінійної вольтамперометрії у поєднанні з квантово-хімічними розрахунками вивчено електрохімічне окиснення глутамінової кислоти у лужних водних розчинах на платині. Встановлено, що електроокиснення відбувається необоротно в інтервалі потенціалів 1.37—1.62 В (Ag/AgCl) через розряд діаніона глутамінової кислоти. На основі отриманих експериментальних результатів, ідентифікації продуктів електроокиснення та квантово-хімічних розрахунків запропонована послідовність електрохімічних та хімічних стадій окиснення глутамінової кислоти у лужному середовищі, яка лімітується двоелектронною стадією декарбоксілювання глутамінового діаніона за участю однієї карбоксильної групи.

ВСТУП. Амінокислоти входять до складу багатьох лікарських препаратів [1, 2], тому вивчення закономірностей їх перетворень під дією зовнішніх чинників, зокрема, окисників є важливою і актуальною задачею. Особливе значення для функціонування живих організмів та відновлення здоров'я людини відіграє глутамінова кислота (ГК), яка бере участь у білковому та вуглеводневому обміні, стимулює окиснювальні процеси, м'язову та розумову діяльність [2]. ГК є представником моноамінодикарбонових кислот, тобто містить дві карбоксильні групи і одну аміногрупу, і в залежності від рН середовища може існувати як в катіонній, так і в аніонній або цвіттер-іонній формі [2, 3].

Дослідження механізму і кінетики електроокиснення амінокислот викликає підвищений інтерес науковців і є предметом багатьох досліджень [4—9]. Проте переважна більшість робіт з електроокиснення ГК стосується її перетворень у кислому та слабкокислому середовищі [8, 9], тоді як у лужних середовищах процес майже не вивчений.

Електрохімічні методи дослідження, зокрема, вольт-амперометричні є досить експресними, оскільки дозволяють визначати одразу декілька параметрів, що характеризують і визначають перебіг окисно-відновних процесів [10, 11]. Проведені нами попередні дослідження з електрохімічного окиснення гліцину, метіоніну та аспарагінової кислоти показали, що окиснення амінокислот у лужному середовищі відбуваються лише при високих значеннях рН [12—14]. Окиснення аспарагінової кислоти, гомологічного аналога глутамінової кислоти (вуглеводневий ланцюг ГК подовжений на одну $-\text{CH}_2$ -групу), в лужному середовищі відбувається

шляхом декарбоксілювання обох карбоксильних груп, процес є чотириелектронним [12]. Тому доцільним є дослідити, як впливає будова ГК на закономірності її окиснення у лужному середовищі, зокрема, електрохімічну поведінку на платиновому електроді. Для інтерпретації механізму окиснення ГК, як і інших протеїнових кислот, нами використано квантово-хімічні розрахунки, що дало змогу проаналізувати як загальний процес окиснення, так і кожен його етап, встановити, як змінюється структура досліджуваної молекули довжини зв'язків, кути, заряди на атомах, загальна енергія в процесі електроокиснення.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Розчини глутамінової кислоти марки Merck готували на фоновому розчині 0.5 М LiClO₄ марки х.ч. Лужне середовище створювали введенням кристалічного NaOH марки х.ч.

Електрохімічні дослідження проводили у скляній трьохсекційній комірці, де робочим електродом була платинова дротина з площею поверхні $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. Допоміжним електродом слугувала пластинка платинованої платини з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Електрод порівняння — насичений аргентум-хлоридний. Як джерело живлення використовували потенціостат ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8, поляризаційні криві реєстрували за допомогою комп'ютерної програми Siance Plotter. Потенціал робочого електрода змінювався за лінійним законом у діапазоні $E = 0—2.2 \text{ В}$, швидкість розгортки потенціалу (v) становила 0.01—0.2 В/с. Дослідження проводили без примусового перемішування розчину при температурі 293 К. Для видалення атмосферного кисню з розчину перед

кожним дослідженням протягом 15—20 хв через комірку барботували очищений аргон.

Продукти електроокиснення ідентифікували за стандартними методиками [15, 16]. Для виявлення альдегідної групи до охолодженого спиртового розчину досліджуваної речовини приливали невелику кількість 2,4-динітрофенілгідразину в розчині сульфатної кислоти. Через декілька годин випадав кристалічний осад, який відділяли від розчину на воронці Бюхнера. Наявність аміаку в лужних розчинах (у вигляді амонієвого катіона) перевірялась якісною реакцією з реактивом Несслера. За допомогою потенціометричного титрування розчину після електролізу визначали наявність карбоксильних груп.

Квантово-хімічні розрахунки проводили методом функціонала густини за версією B3LYP з повною оптимізацією геометрії за допомогою квантово-хімічного програмного пакету GAMMES [17, 18].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У лужному середовищі глютамінова кислота перебуває у вигляді діаніона, що зумовлює її високу адсорбційну активність по відношенню до поверхні анода. Відомо [19], що в сильнолужних середовищах (при високих рН) внаслідок адсорбції аніонів амінокислот відбувається витіснення з поверхні електрода

молекул води і тим самим гальмується процес електрохімічного розряду води, а деполаризатором виступає амінокислота. Встановлено, що глютамінова кислота піддається окисненню на платиновому електроді у розчинах з рН 12 і вище (рис. 1, а). На анодних ділянках вольтамперограм, на відміну від фонові кривої, спостерігаються чітко виражені максимуми струму в діапазоні $E = 1.37\text{—}1.62$ В, ви-

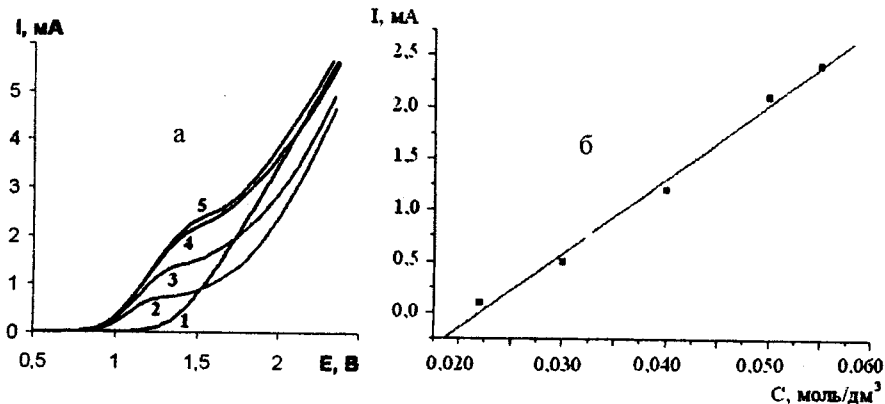


Рис. 1. а — Вольт-амперні криві окиснення глютамінової кислоти на фоні 0.5 М водного розчину LiClO_4 (рН 12, $v = 0.02$ В/с); концентрація глютамінової кислоти: 1 — фон; 2 — 0.03 М; 3 — 0.04; 4 — 0.05; 5 — 0.055 М; б — залежність струму анодного максимуму від концентрації деполаризатора в розчині.

сота яких лінійно залежить від концентрації деполаризатора в розчині (рис. 1, б) при практично однаковому значенні потенціалу півхвилі ($E_{1/2} = 1.30\text{—}1.32$ В). Така залежність дає змогу проводити кількісні визначення глютамінової кислоти методами вольтамперометрії.

Експериментально встановлено, що потенціали розряду глютамінової кислоти на платині на 0.2—0.3 В вищі, ніж для відповідних розчинів її гомологічного аналога — аспарагінової кислоти [12].

На процес окиснення амінокислот впливає швидкість накладання потенціалу (v) на робочий електрод. По мірі зростання v збільшується не лише інтенсивність розряду амінокислоти (зростає струм анодних піків), а й відбувається зміщення

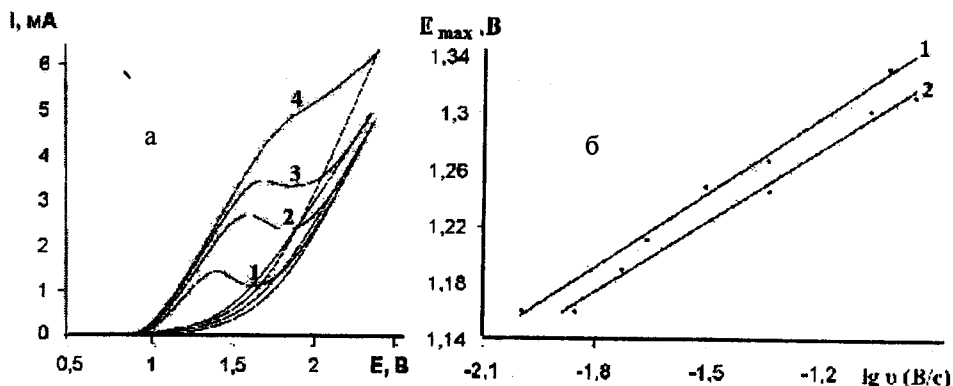


Рис. 2. а — Циклічні вольтамперограми окиснення 0.055 М глютамінової кислоти на платині на фоні 0.5 М водного розчину LiClO_4 (рН 12) при швидкості розгортки, v : 1 — 0.01; 2 — 0.02; 3 — 0.05; 4 — 0.1 В/с; б — залежність потенціалу піку окиснення ГК від логарифма швидкості розгортки потенціалу при концентраціях: 1 — 0.055; 2 — 0.04 М.

потенціалів розряду кислоти в бік позитивних значень. Зміна швидкості накладання потенціалу в межах 0.01—0.2 В/с веде до зростання перенапруги процесу на 400 мВ (рис. 2, а). Така поведінка деполаризатора пов'язана із значною його адсорбуючою здатністю. Відсутність катодних піків струму, які чітко спостерігаються на анодних гілках вольтамперограм, вказує на необоротність процесу окиснення [19], як і менший за одиницю діагностичний критерій Семерано ($X_p = 0.8$), розрахований згідно з [20]. Експериментальна залежність $E_{max} - \lg v$ є лінійною (рис. 2, б), причому прямі, отримані при різних концентраціях ГК, мають однаковий кут нахилу, що характерне для необоротних процесів [20].

Водночас залежність струму анодного піка від швидкості розгортки потенціалу, побудована в координатах $I - v^{1/2}$, також є лінійною (рис. 3, а). Це може бути ознакою наявності дифузійних обмежень у процесах електроокиснення ГК, коли реакція лімітується не тільки стадією перенесення електрона, але й дифузиею деполаризатора до поверхні електрода. В цьому випадку процес є квазіоборотним [10, 19]. Прямолінійна залежність по-

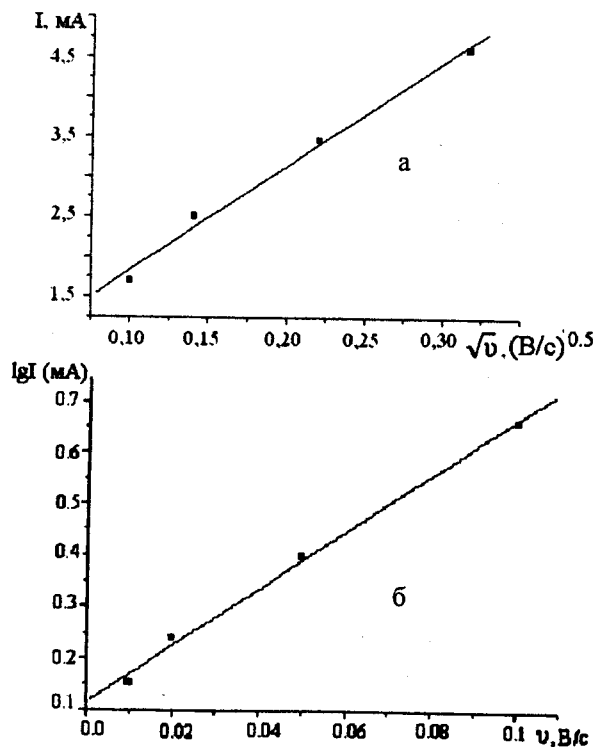


Рис. 3. Залежність струму анодного піку від швидкості розгортки $v^{1/2}$ (а) та логарифмічна залежність струму анодного піка від швидкості розгортки (б).

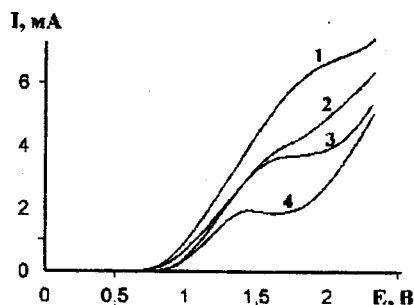


Рис. 4. Вольтамперограми окиснення 0.055 М розчину глутамінової кислоти (pH 12, $v=0.02$ В/с) при температурах: 1 — 333; 2 — 323; 3 — 313; 4 — 293 К.

тенціалу окиснення від логарифма швидкості розгортки (рис. 2, б) свідчить про ускладнення даної гетерогенної реакції адсорбцією глутамінової кислоти [11]. Отже, отримані закономірності дозволяють застосувати для розрахунку кінетичних параметрів процесу електроокиснення ГК рівняння необоротних та квазіоборотних електрохімічних процесів [10, 11, 19—22].

Розрахована на підставі аналізу вольт-амперометричних кривих ефективна константа швидкості гетерогенного перенесення заряду ($k_s = (1.68 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$) характерна для необоротних і квазіоборотних процесів [19—22], визначений за рівнянням Ренделса-Шевчика для необоротних реакцій [21] коефіцієнт дифузії D становить $(4.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, що добре узгоджується із значеннями, наведеними в літературі для інших амінокислот [12—14]. Аналіз довжин, порядків зв'язків, зарядів на атомах оптимізованої структури аніона глутамінової кислоти згідно з [17] та математичне моделювання отриманої вольт-амперної кривої [10] дозволили встановити, що процес є двоелектронним.

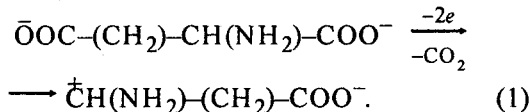
Як було встановлено раніше [11, 12], швидкість електрохімічного окиснення амінокислот з підвищенням температури зростає. У випадку глутамінової кислоти така закономірність зберігається. За нашими результатами, підвищення температури веде до зростання струмів максимумів на вольт-амперних кривих (рис. 4) при зсуві потенціалу анодного піка майже на 370 мВ в анодну область. Відомо, що зміна енергії активації E_a електрохімічного процесу залежить від потенціалу електрода, який в свою чергу теж є залежним від температури [21—24]. Тому можна говорити лише про "уявну" величину ΔE_a як характеристику процесу при певному потенціалі. Розрахована за напівлогарифмічною залежністю $\ln I - 1/T$ уявна енергія

активації електроокиснення глутамінової кислоти ΔE_a становить 25.2 ± 0.2 кДж/моль, що значно менше порівняно з енергією активації хімічних процесів [25] і може вказувати на суттєвий вплив дифузійних обмежень [26].

Електроокиснення моноамінодикарбонових кислот, яке відбувається за рахунок декарбоксілювання, веде до утворення кінцевих продуктів, що мають альдегідну групу [19]. Для встановлення кінцевих продуктів електроокиснення глутамінової кислоти провели препаративний електроліз та здійснили аналіз на наявні функціональні групи. Було ідентифіковано присутність у розчині досліджуваної амінокислоти карбоксильної та альдегідної групи. Наявність аміаку встановили реакцією з реактивом Несслера.

Квантово-хімічні розрахунки вказали на те, що процес декарбоксілювання проходить за карбоксильною групою, яка розміщена ближче до аміногрупи. Частка електронної густини ВЗМО на даній карбоксильній групі складає 0.63, а на атомах N і C — 0.25 від заряду електрона. Це вказує на високу ймовірність проходження реакції окиснення саме за цією карбоксильною групою (рис. 5). Результати проведеного потенціометричного титрування розчину після електролізу вказують на присутність однієї карбоксильної групи. Отже, процес окиснення є двоелектронним і декарбоксілювання здійснюється лише за однією карбоксильною групою.

Результати проведених досліджень дали змогу запропонувати наступний механізм окиснення діаніона глутамінової кислоти на платиновому електроді в лужному середовищі. Утворення бііона відбувається безпосередньо на поверхні електрода за рахунок відщеплення двох електронів від аніона амінокислоти:



При завершенні процесу декарбоксілювання утворений бііон десорбується з поверхні електрода в приелектродний шар розчину. Він є досить стійким, ентальпія утворення його складає -339 кДж/моль. Подальше декарбоксілювання за другою карбоксильною групою не спостерігається, оскільки довжина зв'язку $\text{C}_{12}-\text{C}_{15}$ практично не змінюється (рис. 5).

Маючи позитивний заряд на атомі карбону, бііон вступає у подальшу взаємодію з гідроксо-

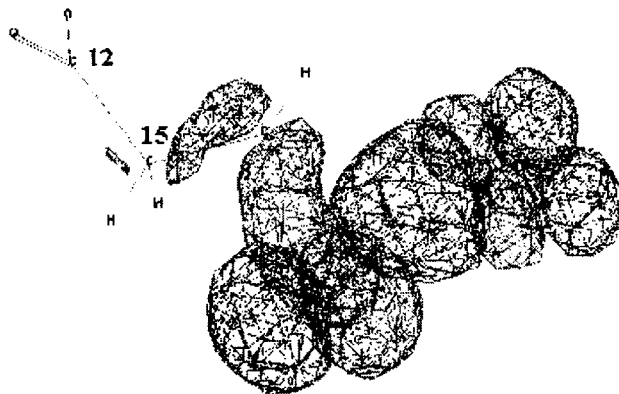
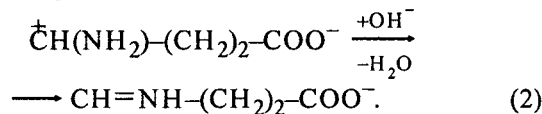
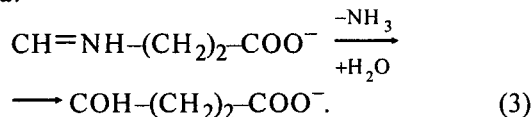


Рис. 5. Локалізація ВЗМО діаніона глутамінової кислоти у лужному середовищі ($R(\text{C}_{12}-\text{C}_{15}) = 1.50$ нм).

групами середовища з утворенням імінокислоти:



Утворена імінокислота піддається гідролізу з виділенням амоніаку. Отже, кінцевим продуктом окиснення деполаризатора є відповідна альдегідокислота:



Таким чином, процес окиснення глутамінової кислоти проходить через три послідовні стадії, з яких перша стадія відбувається безпосередньо на поверхні електрода, наступні — в приелектродному шарі розчину. В цілому швидкість досліджуваного електрохімічного процесу буде залежати від швидкості найбільш повільної стадії та від реакційної здатності речовин, які вступають у взаємодію.

З використанням методу функціоналу густини версії B3LYP з повною оптимізацією геометрії за допомогою квантово-хімічного програмного пакету GAMES для процесу окиснення ГК розраховані основні термодинамічні характеристичні функції (ентропія, зміна енергії Гіббса, ентальпія утворення), а також квантово-хімічні константи (повна енергія, енергії граничних молекулярних орбіталей), які наведені в табл. 1 і 2.

Розраховані позитивні значення теплоти утворення та ентропії для діаніона глутамінової кислоти вказують на те, що дана сполука є досить стійкою в розчині. Окиснення діаніона є ендотермічним процесом і має позитивне значення зміни ене-

Таблиця 1

Квантово-хімічні і термодинамічні характеристики продуктів електрохімічного окиснення глутамінової кислоти

Речовина	Повна енергія, кДж/моль	Ентропія, Дж/моль·К	Теплота утво- рення, кДж/моль	ВЗМО	НВМО
				еВ	
$-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COO}^-$	-384.83	427.71	740.16	-1.17	10.38
$-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-(\text{NH}_2)-\text{CH}^+$	-343.14	325.25	339.39	-10.66	0.29
$\text{CH}=\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-$	-300.28	356.15	439.95	-4.33	4.29
$\text{HOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-$	-263.50	362.54	682.13	-4.44	4.30

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики окиснення глутамінової кислоти

Стадія	ΔH^{298} , кДж/моль	ΔS^{298} , Дж/моль·К	ΔG^{298} , кДж/моль
(1)	7.27	111.22	25.87
(2)	-155.37	111.84	-188.69
(3)	-3.37	128.91	35.05

ргії Гіббса (табл. 2), тому і потребує значних затрат енергії у формі дії електричного струму. Швидкість всього процесу буде визначатись саме електрохімічною стадією, тобто відривом двох електронів.

Найбільшу швидкість буде мати саме стадія приєднання гідроксильної групи з утворенням імінокислоти (рівняння (3)), оскільки утворений біон є досить активним інтермедіатом із низьким енергетичним бар'єром взаємодії. Ентальпія утворення останнього майже на 400 кДж/моль нижча, ніж вихідного діаніона.

ВИСНОВКИ. Проведені дослідження дозволили визначити особливості електрохімічної поведінки глутамінової кислоти на поверхні платинового електрода, зокрема, встановити вищі потенціали її розряду порівняно з аспарагіновою кислотою та необоротний характер процесу, що добре узгоджується з розрахунком його кінетичних параметрів. На основі електрохімічних досліджень, ідентифікації продуктів електроокиснення та проведених квантово-хімічних розрахунків запропоновано механізм електроокиснення ГК, який включає лімітуючу електрохімічну і швидкі хімічні стадії з утворенням кінцевих продуктів — амоніаку та відповідної альдегідокислоти.

РЕЗЮМЕ. Методом циклическої і лінійної вольтамперометрії в сочетании с квантово-хімічними рас-

четами исследовано електрохімічне окислення глутамінової кислоти в щелочных водных растворах на платине. Установлено, что электроокисление происходит необратимо в интервале потенциалов 1.37—1.62 В (Ag/AgCl) через разряд дианиона глутамінової кислоти. На основании полученных экспериментальных данных, идентификации продуктов электроокисления и квантово-хімічних расчетов предложена последовательность электрохіміческих и химических стадий окисления глутамінової кислоти в щелочной среде, которое лимитируется двухэлектронной стадией декарбоксилирования глутамінового дианиона с участием одной карбоксильной группы.

SUMMARY. Cyclic and linear voltammetry coupled with quantum chemical calculations has been used for investigation the glutamic acid electrochemical oxidation in alkali aqueous solutions on the platinum. It found that glutamic acid electrooxidation is irreversible process in the potential interval of 1.37—1.62 V (Ag/AgCl) and proceeds through a step of discharge of glutamic acid dianion. On the basis of obtained experimental results, identification of final products and quantum-chemical calculations there is proposed a sequence of electrochemical and chemical steps of glutamic acid oxidation in alkali medium, which is limited by two electron stage of glutamic dianion decarboxylation with one carboxyl group.

1. *Ленинджер А.* Основы биохимии. -М.: Мир, 1985. -1. -С. 107—136.
2. *Уайт А., Лендлер Ф., Смит Э. и др.* Основы биохимии в трех томах. -М.: Мир, 1981. -Т. 2. -С. 937—941.
3. *Chan W.C., Highton A.* Amino Acids, Peptides and Proteins. -The Royal Soc. Chem., 2002. -Vol. 33.
4. *Карташова Т.В.* Дис. ... канд. хим. наук. -Воронеж, 2007.
5. *Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е.* // Тез. докл. XVI Всерос. совещ. по электрохимии органических соединений "ЭХОС-2006" Юж.-рос. гос. техн. ун-т (НПИ). -Новочеркасск, 19—22 сент., 2006 г. -С. 146.
6. *Березин Н.Б., Сагдеев К.А., Гудин Н.В.* // Электрохимия. -2005. -41, № 2. -С. 228—231.
7. *Лут О.А., Білий О.В.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хімія. -2007. -№ 48. -Ч. 2. -С. 108—112.
8. *Lei Zhang, Xiangqin Lin* // Analyst. -2001. -126. -P. 367—370.

9. Santos D.P., Bergamini M.F., Fogg A.G., Zononi M.V. // *Microchim Acta*. -2005. -151. -P. 127—134.
10. Gosser D.K. *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanism*. -New-York: VCH Publ., 1993.
11. Введенский А.В., Бобринская Е.В., Карташова Т.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. -2006. -8, № 4. -С. 264—272.
12. Лут О.А. // "Наукові записки" Тернопільського педагогічного націон. ун-ту ім. В.Гнатюка. Сер. хім. -2008. -№ 11. -С. 36—40.
13. Лут О.А., Білий О.В. // Укр. хім. журн. -2008. -74, № 4. -С. 97—100.
14. Баканина Ю.Н. // Жур. общ. химии. -2000. -70. -С. 897—901.
15. Шрайнер Р., Фьюзон Р. Систематический качественный анализ органических соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1950. -Т. 1.
16. Степанов Г.Р. Качественный химический полумикроанализ неорганических веществ. -Минск.: Высш. шк., 1971.
17. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem*. 1993. -14. -P. 1347—1363.
18. Лут Е.А., Минаев Б.Ф., Аксиментьева Е.И., Шевченко А.П. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 2. -С. 108—113.
19. Бейзер М., Лунд Х. Органическая электрохимия / Пер. с англ. В.А. Петросяна, Л.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988. -Кн. 1.
20. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа -М.: Высш. шк., 1983. -С. 7—12.
21. Делакей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. -М.: Мир, 1967.
22. Корыта И., Дворак И., Богачкова В. Электрохимия / Пер. с чеш. -М.: Мир, 1977. -С. 330—344.
23. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
24. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Там же. -М.: Химия, 2001.
25. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія. -Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2007.
26. Краснов К.С. Физическая химия: учеб. для вузов / Под. ред. К.С. Краснова. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Высш. шк., 1995. -С. 199—205.

Черкаський національний університет
ім. Богдана Хмельницького
Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 18.11.2010

УДК 541.13.001.2

В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова, З.П. Попович

АППРОКСИМАЦИОННАЯ ФОРМУЛА СИММЕТРИЧНОГО АНОДНОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С РТУТНО-ПЛЕНОЧНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Предложена аппроксимационная формула симметричного анодного аналитического сигнала в инверсионной вольтамперометрии с ртутно-пленочным электродом. Формула получена с помощью математического моделирования кинетики электродного процесса на основе двух допущений. Приведены расчетные формулы для оценки основных кинетических параметров. Полученная математическая модель подтверждена экспериментально.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время с развитием вычислительной техники в инверсионной вольтамперометрии (ИВА) широко используется автоматизированное оборудование. Интерпретация и измерение аналитического сигнала происходит в автоматическом режиме на основе алгоритмов обработки сигнала фарадеевского тока электродного процесса (ЭП). Для корректной обработки аналитических данных и получения достоверной информации об анализируемом объекте необходимо, чтобы аппроксимация аналитического сигнала

соответствовала математической модели ЭП, что позволяет, исходя из формы аналитического сигнала, определять физико-химические параметры процесса.

В настоящей работе посредством математического моделирования ЭП и нескольких допущений, существенно не уменьшающих области применения, получена в аналитическом виде максимально простая и удобная в применении аппроксимационная формула, удовлетворительно совпадающая с экспериментом.

© В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова, З.П. Попович, 2011