ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Kynf

КУЛЕШОВА НАДЕЖДА ЕВГЕНЬЕВНА

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ D,L-СЕРИНА НА ПЛАТИНЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

02.00.05 – Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

профессор Введенский А.В.

Воронеж 2018

оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ9
1.1. Основные свойства аминокислот9
1.2 D, L - Серин 17
1.3 Адсорбция и электроокисление аминокислот на платине
1.4 Адсорбция и электроокисление серина на платине
1.5. Электроокисление аминокислот на золоте
1.6. Роль структуры поверхности платинового электрода в процессах адсорбции и электроокисления
ГЛАВА 2. ОБЬЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
2.1 Электроды, растворы, ячейка 48
2.2 Определение концентрации D, L - серина в растворе
2.3 Циклическая вольтамперометрия
2.4 Бестоковая хронопотенциометрия53
2.5 Электроокисление аминокислоты в адсорбированном слое (метод
кривых заряжения) 54
2.6 Кулонометрия
2.7 Электрохимическая импедансная спектроскопия 55
2.8 In-situ отражательная ИК-спектроскопия 59
2.9. Статистическая обработка результатов измерения 60
ГЛАВА 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ
РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМ D,L-СЕРИНА НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ
ПЛАТИНЕ
3.1 Определение области электрохимической активности ионных форм
D,L-серина61

3.2 Установление природы продуктов процесса электроокисления серина
на Pt(Pt) электроде66
3.3 Результаты линейной вольтамперометрии 69
ГЛАВА 4. РОЛЬ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ В КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССА
ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ АНИОНА СЕРИНА
4.1 Определение области электрохимической активности серина
4.2. Установление продуктов процесса электроокисления аниона серина на
гладком платиновом электроде
4.3 Результаты линейной вольтамперометрии91
ГЛАВА 5. АДСОРБЦИЯ АНИОНА СЕРИНА НА ГЛАДКОЙ И
ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ 105
5.1. Установление характера адсорбции серина на Pt(Pt) электроде
методом бестоковой хронопотенциометрии 105
5.2. Адсорбция аниона серина на платине 107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 125
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

введение

Актуальность проблемы. Интенсивное развитие сенсорных аналитических систем, в частности, электрохимических биосенсоров, необходимость решения сложной проблемы определяет электродных процессов в водных растворах органических соединений, в частности, аминокислот, связанной с установлением влияния природы металлического электрода, поверхности, состояния его зарядового состояния электроактивной частицы, числа и природы функциональных групп на ее адсорбционное и электрохимическое поведение. Выявление корреляции между адсорбционными и кинетическими закономерностями электродных процессов с участием аминокислот, а также установление механизма их влияния на скорость иных процессов на границе металл раствор электролита позволит проводить целенаправленный подбор электродных материалов при устройств, избирательно создании электрохимических сенсорных чувствительных к той или иной аминокислоте.

Степень разработанности темы.

Особенности электродных реакций на платине с участием таких простейших аминокислот, как аминоуксусная (глицин), а также α , β -аминопропионовая (α , β -аланин), достаточно изучены. Гораздо меньше известно об электрохимическом поведении D, L - серина. На данный момент установлен лишь факт его адсорбции и электроокисления, но нет данных о природе лимитирующей стадии и закономерностях адсорбции. Интересно проследить, каким образом различия в структуре поверхности платинового электрода и зарядовом состоянии аминокислоты влияют на равновесную изотерму адсорбции, характер адсорбционного накопления и кинетику процесса анодного окисления.

Неясно, в частности, сопровождается ли адсорбция ионных форм данной аминокислоты их диссоциацией с образованием атомарного водорода или более крупных молекулярных фрагментов; является адсорбция D, L - серина одно- или многоцентровой; какова роль различий в микроструктурном состоянии поверхности гладкой и платинированной платины в адсорбции аминокислоты. Остается актуальным и вопрос о контролирующей стадии процесса анодного окисления серина на платине, а также природе основных продуктов реакции.

Цель работы: установление кинетических закономерностей процесса анодного окисления различных ионных форм серина на платине и оценка влияния структуры поверхности платинового электрода на основные закономерности процессов анодного окисления и адсорбции аниона серина.

Задачи работы:

• Сравнить электрохимическую активность различных ионных форм серина на платинированном платиновом электроде;

• Сопоставить электрохимическую активность аниона серина на платинированной и гладкой платине.

• Выявить кинетические особенности процесса анодного окисления серина и определить его лимитирующую стадию методами линейной вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода:

— в средах с различным значением pH на платинированном платиновом электроде,

 на платиновом электроде с различной структурой его поверхности в щелочной среде.

• Установить природу основных продуктов анодных реакций с участием серина методом in situ ИК-спектроскопии с Фурье – преобразованием.

• Выявить общие закономерности и найти количественные характеристики адсорбции аниона серина на платине.

Научная новизна:

1. Электрохимическая активность D,L - серина на платине зависит от ионной формы аминокислоты и уменьшается в ряду анион>катион>цвиттер-

5

ион, что главным образом связано с различием в степени заполнения поверхности соответствующими ионными формами.

2. Скорость электроокисления аниона серина, в расчете на единицу истинной площади поверхности, увеличивается при переходе от гладкого к платинированному платиновому электроду.

3. Основными продуктами электроокисления катиона и цвиттер-иона серина на платинированной платине являются CO_2 , NH_3 и уксусная кислота, при этом в электродном процессе участвует два электрона. В случае аниона серина продуктами анодной реакции как на гладкой, так и платинированной платине являются CO_2 , NH_3 и гидроксикарбоновая кислота; количество электронов, участвующих в реакции, соответственно равно четырем и трем.

4. Процесс электроокисления серина на платине кинетически необратим, протекает из адсорбированного состояния и контролируется стадией переноса заряда. Природа лимитирующей стадии зависит не только от ионной формы аминокислоты, но и микроструктуры поверхности электрода. Так, если электроокисления катиона ДЛЯ И аниона серина на платинированном электроде лимитирующей будет стадия переноса первого электрона, то для цвиттер-иона – второго. Скорость анодной реакции с участием аниона серина на компактной платине также определяется отрывом второго электрона.

5. Адсорбция аминокислоты на платине может быть описана логарифмической изотермой Темкина для энергетически равномернонеоднородной поверхности, а кинетика адсорбции подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича.

6. Значения стандартной энергии Гиббса и констант равновесия процессов обменной недиссоциативной и диссоциативной адсорбции аниона серина соответственно на гладкой и платинированной платине свидетельствуют о химической природе доминирующих сил взаимодействия аниона серина с поверхностью платинового электрода.

Теоретическая и практическая значимость исследований:

Полученные результаты могут быть полезны:

при формировании общей оценки окислительно-восстановительной активности аминокислот;

 при создании электрохимических сенсорных устройств, избирательно чувствительных к той или иной аминокислоте, а также ферментных биосенсоров;

— при разработке мер противокоррозионной защиты металлов;

 для развития других электрохимических технологий (электродиализа, рафинирования благородных металлов, осаждения гальванопокрытий, препаративного электросинтеза).

Данные результаты могут быть также использованы при создании физико-химических моделей взаимодействия различных функциональных групп с металлической поверхностью, учитывающих эффекты их взаимовлияния.

Методология и методы исследования.

Циклическая вольтамперометрия, кулонометрия, фотоколориметрия, in-situ отражательная ИК-спектроскопия, бестоковая хронопотенциометрия, электроокисление в адсорбированном слое.

Положения, выносимые на защиту:

• Анодное окисление серина на платине является необратимым процессом, осуществляется из адсорбированного состояния и контролируется стадией переноса заряда.

• Продуктами электроокисления катиона и цвиттер-иона серина на платиновом электроде являются CO₂, NH₃ и уксусная кислота, тогда как в случае аниона серина это CO₂, NH₃ и гидроксикарбоновая кислота.

• Адсорбция аниона серина на платине описывается логарифмической изотермой Темкина для энергетически равномерно-неоднородной

поверхности, а кинетика процесса адсорбции подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича. На платинированной платине адсорбция аниона серина сопровождается диссоциацией.

Личный вклад автора.

Все представленные в диссертационной работе данные получены автором лично и при его непосредственном участии. Совместно с научным руководителем проведена постановка цели и задач исследования, анализ и обсуждение результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

Степень достоверности и апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на VI, VII и VIII Всероссийской конференции «Физикохимические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж – 2012, 2015, 2018), 10м Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии (Москва – 2015), Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа – 2015, 2016, 2018), III Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс - 2017).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК и 8 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

Структура диссертации.

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 114 библиографических наименований. Диссертация изложена на 141 странице, содержит 65 рисунков и 12 таблиц.

8

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Основные свойства аминокислот

Аминокислотами называются гетерофункциональные соединения, молекулы которых содержат одновременно аминогруппу и карбоксильную группу [1]. Существует несколько классификаций аминокислот [1-6]:

1) B зависимости взаимного расположения аминогруппы OT И β, карбоксильной группы выделяют α, γ, И Т.Д. аминокислоты. Аминокислоты, в молекуле которых карбоксильная и аминная группы занимают терминальные положения, называют также о-аминокислотами. Например:

$$CH_3 - CH - COOH$$
 α – аминопропановая кислота NH_2

$$CH_3 - CH - CH_2 - COOH$$
 β – аминомасляная кислота
 NH_2
 $NH_2 - (CH_2)_5 - COOH$ ω – аминокапроновая кислота

Больше всего в природе распространены α – аминокислоты, так как, в основном, именно они входят в состав молекул пептидов и белков и таким образом участвуют во многих обменных процессах, протекающих в живых организмах [5].

2) По характеру заряженности боковых радикалов и их полярности аминокислоты подразделяют на:

- неполярные гидрофобные (аланин, валин, метионин),
- полярные, но незаряженные (серин, аспарагин, треонин),
- заряженные отрицательно при pH=7 (аспарагиновая и глутаминовая кислоты, цистеин, тирозин),
- заряженные положительно при pH=7 (лизин, аргинин, гистидин).

- 3) По природе функциональных групп:
 - а) алифатические:
 - моноаминомонокарбоновые (аланин, валин, глицин);
 - оксимоноаминокарбоновые (серин, треонин);
 - моноаминодикарбоновые (аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота);
 - амиды моноаминодикарбоновых (аспарагин, глутамин);
 - диаминомонокарбоновые (аргинин, гистидин, лизин);
 - серосодержащие (цистеин, метионин);
 - б) ароматические (фенилаланин, тирозин);
 - в) гетероциклические (триптофан, гистидин, пролин).



4) По биологической значимости для живого организма:

а) Незаменимые – аминокислоты, которые необходимы для нормального функционирования организма. Они поступают либо в готовом виде в составе потребляемой пищи или же синтезируются самим организмом из компонентов, поступающих с пищей. Для человека незаменимыми являются: валин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин, триптофан. [7]

б) Заменимые.

Аминокислоты являются бесцветными кристаллическими веществами, обладающими высокой температурой плавления порядка 463÷543К [8]. Плавление, как правило, сопровождается разложением вещества.

Для всех аминокислот свойственно образование водородных связей между функциональными группами. Структуры такого вида имеют сложный характер, между их слоями действуют силы Ван – дер – Ваальса.

Все алифатические аминокислоты, за исключением глицина и ω – аминокислот, содержат асимметрический атом углерода и могут, поэтому существовать в виде стереоизомеров, например:



L - аминокислота D - аминокислота

Большая часть природных альфа-аминокислот и все аминокислоты, входящие в состав белков животного происхождения, являются L стереоизомерами. D - аминокислоты находятся в составе белков микроорганизмов и некоторых антибиотиков пептидной природы, например, грамицидина C [1].

Способность аминокислот растворяться в воде сильно варьируется и определяется двумя факторами: 1) природой бокового радикала R; 2) присутствием в составе их молекул гидрофильных (амино-, гидрокси-, меркаптогруппы) или гидрофобных (неполярные углеводородные фрагменты) функциональных групп. Значения растворимости различных аминокислот в воде приведены в табл.1. В органических растворителях (спирт, эфир, хлороформ и др.) они растворяются гораздо хуже [1].

Однако, ароматические аминокислоты, которые существуют в основном в неионизированной форме, мало растворимы в воде (0,4% - 0,6%), зато значительно лучше растворимы в спирте и эфире (от 2 до 16%).

Тривиальное	Строение R	Сокращенное Растворимости					
название		обозначение	в воде при				
			25°С, г/100мл				
Глицин	H –	Gly	25,0				
Аланин	CH ₃ –	Ala	16,6		16,6		
Валин	(CH ₃) ₂ CH –	Val	8,8			8,8	
Лейцин	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ –	Leu	2,2				
Изолейцин	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃) –	Ile	4,1				
Фенилаланин	CH2-	Phe	3,0				
Серин	HOCH ₂ –	Ser	5,0				
Треонин	CH ₃ CH(OH) –	Thr	20,5				
Тирозин	но-СН2-	Tyr	0,05				
Аспарагиновая кислота	HOOCCH ₂ –	Asp	0,5				
Глутаминовая кислота	HOOCCH ₂ CH ₂ –	Glu	0,9				
Аспарагин	H ₂ NCOCH ₂ –	Asn	2,5				
Глутамин	H ₂ NCOCH ₂ CH ₂ –	Gln	4,2				
Лизин	$H_2N(CH_2)_4 -$	Lys	Легко				
			растворим				
Аргинин	NH CNH(CH ₂) ₃ -	Arg	15,0				
Цистеин	HSCH ₂ –	Cys	Легко				
			растворим				
Метионин	CH ₃ SCH ₂ CH ₂ –	Met	3,4				

Таблица 1. Растворимость в воде некоторых аминокислот [1].

Аминокислоты обладают рядом специфических свойств, которые обусловлены присутствием В составе ИХ молекул одновременно карбоксильной и аминной функциональной группы. Особенно сильно это проявляется в случае α-аминокислот, в молекулах которых эти группы максимально сближены [5]. Например, за счет присутствия в молекулах аминокислот одновременно групп, проявляющих кислотные (карбоксильная) основные (аминная) свойства, характерны И для них реакции внутримолекулярного протонизации-протонирования. Поэтому также аминокислоты существуют в виде биполярного или, по-другому – цвиттериона.

Биполярное строение аминокислот обуславливает значительно более высокие температуры их плавления, чем другие органические молекулы таких же размеров. Кристаллическая решетка аминокислот стабилизирована за счет электростатических сил притяжения между противоположно заряженными функциональными группами соседних молекул, и в этом отношении напоминает прочную ионную кристаллическую решетку NaCl. Чтобы расплавить такой ионный кристалл, необходимо разъединить сильно взаимодействующие положительные и отрицательные заряды, а это можно сделать нагреванием кристалла до очень высокой температуры [9].

Цвиттер-ионы имеют два противоположно заряженных полюса, а потому, в целом, являются электрически нейтральными и не перемещаются под действием постоянного электрического поля [10]. О формировании биполярных ионов говорят высокие значения температуры плавления аминокислот, большой дипольный момент и высокое значение диэлектрической проницаемости.

В зависимости от pH среды цвиттер-ионы могут вести себя как катионы (в кислой среде) или как анионы (в щелочной среде) и соответственно проявлять кислотные или основные свойства.

13



Ионизированные группы цвиттерионов АК в водных растворах подвергаются реакциям протонирования и депротонирования:

$$A^{\pm} + H_2 O \leftrightarrow A^+ + O H^- \tag{1.1}$$

$$A^{+} + H_2 O \leftrightarrow A^{\pm} + H_3 O^{+}$$
(1.2)

$$A^{-} + H_2 O \leftrightarrow A^{\pm} + O H^{-}$$
(1.3)

$$A^{\pm} + H_2 O \leftrightarrow A^- + H_3 O^+ \tag{1.4}$$

где A^{\pm} - цвиттерионы, A^{+} - катионы, A^{-} - анионы аминокислоты.

Каждая из реакций характеризуется своими величинами констант скоростей прямой (k₁) и обратной реакции (k₋₁) в объеме раствора. Как правило, в литературе приводятся значения констант диссоциации кислотной и основной группы АК, К₁ и К₂, соответственно:

$$K_1 = [A^{\pm}][H_3O^{+}] / [A^{+}], \qquad (1.5)$$

$$K_2 = [A^-][H_3O^+] / [A^\pm], \qquad (1.6)$$

которые характеризуют равновесные концентрации соответствующих ионных форм в растворе [11].

Имеется некоторое значение pH, при котором содержание цвиттер-иона в растворе наибольшее. Такое значение называется изоэлектрической точкой аминокислоты и обозначается pI. Значения изоэлектрических точек некоторых простейших аминокислот приведены в таблице 2.

Название	Структурная формула	Mr,	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pI
		г/моль				
Глицин	NH ₂ -CH ₂ -COOH	75,07	2,34	9,60	-	5,98
α-Аланин	NH ₂ -CH(CH ₃)-COOH	89,09	2.34	9.69	-	6.02
β-Аланин	NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	89,09	3,6	10,3	-	6,11
Аспарагиновая кислота	HCOO-CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH	133,1	1,88	9,6	3,65	2,98
Серин	NH ₂ -CH(CH ₂ -OH)-COOH	105,09	2,21	9,15	-	5,68

Таблица 2. Структурные формулы и физико-химические свойства простейших аминокислот.

Касательно спектрофотометрических свойств известно [5], что в области видимого спектра растворы важнейших аминокислот практически не поглощают излучение, а в УФ-области поглощают растворы только тех аминокислот, которые содержат в молекуле бензоидные фрагменты или гетероциклические ядра ароматического характера – фенилаланин, тирозин, гистидин, триптофан.

В ИК-спектрах аминокислот отсутствуют полосы валентных колебаний в области 3300-3500 см⁻¹, а наблюдается поглощение при 3070 см⁻¹, которое относят к NH₃ – группе. Кроме того, две характеристические полосы NH₃ – группы находятся в области 1600-1500 см⁻¹. Аминокислоты и их соли показывают типичное для COO⁻ - группы поглощение при 1600-1560 см⁻¹.

Из-за влияния аминогруппы на карбоксильную (индуктивный эффект), аминокислоты как электролиты сильнее соответствующих карбоновых. Например, несмотря на сходство строения, глицин намного сильнее уксусной кислоты. А благодаря влиянию СООН - группы, NH₂ – группа АК проявляет более сильные основные свойства по сравнению с обычными органическими аминами. Такое электростатическое взаимовлияние называется эффектом поля. Индуктивный эффект и эффект поля обусловливают большое разнообразие свойств и возможность процессов диссоциации АК в водной среде, обычной для протекания биологических реакций.

Известно [1,2,5,12,13], что аминокислоты могут взаимодействовать с катионами металлов с образованием внутрикомплексных соединений (хелатов), обычно через концевые аминогруппы. Наиболее устойчивы комплексы с ионами Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺. Например, с гидроксидом меди (II) получаются кристаллические хелатные соли синего цвета, которые используются для выделения и очистки аминокислот:



Возможно взаимодействие и с платиной, так, например, анион и молекула аминоуксусной кислоты с Pt (II) образуют комплексы следующего состава: $[Pt(Gly)_4]^{2-}$, $[Pt(Gly)_3]^-$ и $[Pt(Gly)_2]$ [14]. Их структуру схематично можно изобразить следующим образом:



Координации способствуют: выраженный электронодонорный характер атомов азота аминогрупп; достаточно сильное влияние поля лигандов аминного атома азота в комплексах переходных металлов; склонность атомов кислорода карбоксильной группы к образованию хелатного кольца.

1.2 D, L - Серин

Серин (β-гидроксипропионовая кислота, β-гидроксилаланин) алифатическая аминокислота, входящая в состав белков и некоторых сложных липидов. Структурная формула:



Серин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, обладающее слегка сладковатым вкусом. Молекулярная масса M(Ser) = 105,09 г/моль, температура плавления 246 °C для D,L-серина, растворимость в воде около 5г на 100мл растворителя, не растворим в спирте и эфире [15]. При 25°C р K_a = 2,21 (-COOH); 9,15 (-NH₂). pI= 5,68 [16]. Впервые был выделен в 1865г. Э. Крамером из шелка, в белках которого он обнаружен в наибольших количествах [17].

Серин обладает химическими свойствами типичными ДЛЯ всех аминокислот, а также, за счет присутствия дополнительной гидроксифункциональной группы, обладает и свойствами, характерными для спиртов. О- ацилирование серина осуществляется в нейтральной и кислой среде. При восстановлении (например, действием НІ и Р) серин переходит в аланин. При нагревании щелочами серин распадается c образованием co пировиноградной кислоты.

Остаток L-серина встречается во всех организмах в составе молекул белка, особенно много их в фиброине шелка. Активность ряда ферментов (трипсин, хемотрипсин, холинэстераза) связана со специфичной реакционной способностью гидроксигруппы остатка серина, входящего в структуру их активных центров. Серин - кодируемая заменимая аминокислота, образуется в организме в результате трансаминирования и последующего дефосфорилирования 3-фосфопировиноградной кислоты. Он участвует в биосинтезе триптофана серосодержащих аминокислот, обратимо расщепляется на глицин и формальдегид, претерпевает дезаминирование, превращаясь в пировиноградную кислоту. Из серина в организме синтезируется этаноламин и холин [18].

На основании значений констант диссоциации аминогруппы и карбоксильной группы (табл.1.2.), а также уравнения материального баланса в [19,20] рассчитано содержание различных ионных форм серина в растворе при различных значениях pH (рис 1.1).



Рис. 1.1 Содержание различных ионных форм серина в растворе при различных значениях pH.

1.3 Адсорбция и электроокисление аминокислот на платине

В 30-х годах проведено обширное изучение процесса электропревращения аминокислот в водных кислых средах; информация об использованных при этом исходных веществах и продуктах приведена в [21].

Уже в первых работах, посвященных электрохимическому окислению аминокислот, отмечалось образование некоторого количества альдегида наряду с продуктами дальнейшего окисления. Так, например, из валина получен изомаслянный альдегид и изомаслянная кислота, из лейцина – изовалериановый альдегид и изовалериановая кислота [22]:

 $RCH(NH_2)COOH \rightarrow RCOH \rightarrow RCOOH.$

Однако авторы первых работ в области электроокисления аминокислот делали свои выводы о продуктах реакции, исходя из анализа объема раствора после электролиза [23].

В последующих работах применялись более развитые методы, позволяющие изучать состав приповерхностного слоя раствора и определять природу находящихся у поверхности частиц. Поэтому в более поздних исследованиях приводятся более подробные механизмы процессов, протекающих с аминокислотами на платиновом электроде, а также отмечается появление продуктов реакции, отличных от тех, что были получены в первых экспериментах.

Изучению процесса анодного окисления аминокислот на платине посвящено множество работ [23-44], однако полученные результаты для одних и тех же объектов далеко не всегда однозначны. Это относится даже к простейшим АК. Например, в [39] показано, что глицин, аланин и многие другие аминокислоты практически не адсорбируются на поверхности платины и не подвергаются электропревращению в области анодных потенциалов. В то же время, результаты [23, 26, 29-31, 40, 41] говорят о значительной поверхностной и электрохимической активности этих же аминокислот в аналогичных условиях. Такие разногласия, возможно, обусловлены различиями в структурном состоянии поверхности платинового электрода, которое оказывает главное влияние на скорость и механизм каталитического процесса. Ведь изменение структуры поверхности электрода приводит к изменению строения двойного электрического слоя и, как следствие, влияет на энергетику адсорбции исходных и промежуточных веществ, а также продуктов реакции.

Например, в [40] изучалось электроокисление глицина на платиновом электроде в водных растворах при pH = 1 и 13. Показано, что основными продуктами окисления АК является формальдегид, CO₂ и NH₃. Общая реакция в щелочной среде такова:

 $CH_2(NH_2)COO^- + OH^- \rightarrow CH_2O + NH_3 + CO_2 + 2e$

При этом для кислой и щелочной среды авторами [40] было предложено два возможных механизма процесса электроокисления АК:

Для щелочной среды:

1) Образование СО₂, включающее две стадии:

 $CH_2(NH_2)COO^- \rightarrow CH_2(NH_2)COO(M) + e$ $CH_2(NH_2)COO(M) \rightarrow NH_2CH_2(M) + CO_2$

2) И образование формальдегида и аммиака, которое может происходить двумя путями:

$$\begin{split} \mathrm{NH_2CH_2(M)} + \mathrm{OH}^- &\rightarrow \mathrm{NH_3} + \mathrm{CH_2O} + \mathrm{e} \\ \mathrm{NH_2CH_2(M)} &\rightarrow \mathrm{NH_2CH_2^+} + \mathrm{e} \\ \mathrm{NH_2CH_2^+} + \mathrm{OH}^- &\rightarrow \mathrm{NH_3} + \mathrm{CH_2O} \end{split}$$

И соответствующий механизм для кислой среды таков:

 $\begin{array}{l} CH_{2}(NH_{3}^{+})COOH \rightarrow CH_{2}(NH_{3}^{+})COO(M) + H^{+} + e \\ \\ CH_{2}(NH_{3}^{+})COO(M) \rightarrow (NH_{3}^{+})CH_{2}(M) + CO_{2} \\ (NH_{3}^{+})CH_{2}(M) + H_{2}O \rightarrow NH_{4}^{+} + CH_{2}O + H^{+} + e \\ (NH_{3}^{+})CH_{2}(M) \rightarrow (NH_{3}^{+})CH_{2}^{+} + e \\ (NH_{3}^{+})CH_{2}^{+} + H_{2}O \rightarrow NH_{4}^{+} + CH_{2}O + H^{+} \end{array}$

Также в данной работе рассчитаны некоторые термодинамические и кинетические параметры реакции. В целом авторы не установили принципиальных различий в анодном поведении глицина от pH.

В работах [29, 30] методами циклической вольтамперометрии и in-situ ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием исследовалось электрохимическое окисление и адсорбция глицина на монокристаллических платиновых электродах Pt (111), (100) и (110) в водном растворе HClO₄. В отличие от [40], в данных работах в качестве продуктов реакции отмечаются, помимо частиц CO₂, образованных из карбоксильной группы, еще адсорбированные на поверхности частицы CN, авторы отмечают и возможность обратимой адсорбции катиона глицина. Общая реакция окисления такова:

 $Pt + (NH_3^+)CH_2COOH \rightarrow PtCN + CO_2 + 6H^+ + 5e$

Природа адсорбированных частиц подтверждалась с помощью ИКспектроскопии, на рис.1.2 для примера представлен блок ИК-спектров, полученных на Pt (111) в растворе глицина при различных потенциалах.



Рис. 1.2 ИК-спектры отражения, полученные на Pt(111) электроде в растворе 0,1М HClO₄+0,01M Gly при разных потенциалах [29].

В соответствии с [29], полоса в спектре с v=2344см⁻¹, возникающая при E>0,7В свидетельствует о присутствии в растворе CO₂. Причем рост потенциала приводит к увеличению фиксируемого сигнала, что авторы

объясняют протеканием процесса электроокисления катиона глицина с образованием CO₂. При частоте ~2100см⁻¹ и E>0,5В в полученном ИКспектре наблюдается отрицательный пик, который, согласно [29, 30], характеризует колебание C-N-связи. С увеличением анодного потенциала нарастает и интенсивность сигнала при данной частоте. Полученные в [29] данные авторы связывают с формированием цианид-иона, который возникает в результате диссоциативной хемосорбции катиона глицина.

Полоса, наблюдаемая при частоте 1345см⁻¹, в соответствии с [29, 30], описывает деформацию С-Н связи, видимо, возникающую при адсорбции катиона глицина. Минимум интенсивности вблизи значения 1410см¹ характеризует симметричное колебание карбоксильной группы при обратимой адсорбции катиона АК.

В [30] показано, что не зависимо от природы монокристаллической грани платины, взаимодействие катиона глицина с поверхностью электрода происходит через карбоксильную группу. Похожие выводы приводятся и в [41], где изучали электроокисление глицина и лизина на платине в щелочной среде. Авторами работы приведена схема взаимодействия молекулы глицина с поверхностью электрода:

$$M = \frac{H^{H_2}}{H} \longrightarrow M = \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \longrightarrow M = \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \qquad (1)$$

$$M = \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \longrightarrow \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \xrightarrow{-e^-} M = \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \longrightarrow \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \qquad (2)$$

$$M = \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \longrightarrow \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \xrightarrow{-3e^-} M = \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \longrightarrow \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \longrightarrow \frac{H^{H_2}}{H^{H_2}} \qquad (3)$$

Видно, что основными продуктами окисления глицина в щелочной среде являются муравьиная кислота, СО₂ и NH₃. Природа образовавшихся продуктов также подтверждена с помощью ИК-спектроскопии (рис.1.3).

22



Рис. 1.3 ИК-спектры отражения, полученные на Pt(111) электроде в растворе 0,1М NaOH+0,05M Gly при разных потенциалах [41].

Авторы предполагают, что полоса при 2169см⁻¹ и потенциале более 0,4В связана с формированием небольших количеств адсорбированного цианидиона. Отрицательный пик при 2343см⁻¹ является характерным для CO₂. С увеличением потенциала электрода накапливается углекислый газ в растворе, что свидетельствует о протекании процесса анодного окисления глицина. Появление минимума при 1382см⁻¹ (рис. 1.3) при потенциале E= 0.4B, вероятно связано с валентными колебаниями ионизированных карбоксильных групп, с помощью которых глицин адсорбируется на электродной поверхности.

В работе [26] проведены исследования процессов электроокисления и адсорбции глицина и α-аланина на платиновом электроде в кислой и

23

шелочной среде. Методом ИК-спектроскопии определены основные продукты электропревращения анионов данных аминокислот - HCOO⁻, CO₂, NH_4^+ , а также частицы типа $(CH_x)_{anc}$, CO, CN⁻, a продуктами электроокисления катионов являются HCOO⁻, CO, CO₂, (CH_x)_{алс} и (CH₃N)_{алс}. Авторы отмечают, что окисление катионов аминокислот является более сложным, по сравнению с процессами, протекающими с анионами. Это объясняется процессом растворения платины, происходящим в кислой среде. В [26] рассчитаны значения стандартной энергии Гиббса процессов адсорбции глицина и α-аланина на платине, а также некоторые другие термодинамические и кинетически характеристики. Исходя из полученных значений $\Delta G(0)$, авторы заключают, что процесс адсорбции аниона α -аланина является энергетически менее выгодным, чем аниона глицина. Такой вывод объясняется стерическими затруднениями при адсорбции, которые возникают из-за более сложной структуры молекулы α-аланина. Сравнение адсорбционных процессов с участием катионов и анионов данных АК показало, что адсорбция катионов является более слабой.

Электрохимические свойства α-аланина исследованы в [23, 32, 33, 44].

Так в [32,33] изучено электроокисление и адсорбция α-аланина на монокристаллических электродах Pt(111), Pt(100) и Pt(110) в кислой среде. Оказалось, что адсорбция катиона α-Ala носит диссоциативный характер с образованием частиц типа (CH)_x, CN и CO₂, что подтверждается данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии.



Рис. 1.4 Схема разрыва связей С-С в молекуле α-аланина [32].

В работе [23] исследовано электрохимическое поведение не только α -, но и β -аланина на платиновом электроде в средах с pH = 1, 7, 13. В качестве продуктов электроокисления обеих аминокислот авторы выделяют уксусный альдегид, аммиак и CO₂, а также приводят схемы возможных процессов, которые схожи с представленными ранее в [40]:

для α-аланина:

1) Перенос электрона совместный с отщеплением CO₂: CH₃CH(NH₂)COO⁻→CH₃CH(NH₂)COO(M) + e CH₃CH(NH₂)COO(M) → CH₃CH(NH₂)(M) + CO₂

Образование уксусного альдегида и аммиака, которое может проходить двумя путями:

 $CH_{3}CH(NH_{2})(M) + OH^{-} \rightarrow CH_{3}CHO + NH_{3} + e$ $CH_{3}CH(NH_{2})(M) \rightarrow CH_{3}CH^{+}(NH_{2}) + e$ $CH_{3}CH^{+}(NH_{2}) + OH^{-} \rightarrow CH_{3}CHO + NH_{3}$

для β-аланина:

1) Перенос электрона совместный с отщеплением CO₂: CH₂(NH₂)CH₂COO⁻ \rightarrow CH₂(NH₂)CH₂COO(M) + e CH₂(NH₂)CH₂COO(M) \rightarrow CH₂(NH₂)CH₂(M) + CO₂

2) Перенос электрона с адсорбированной частицы на электрод с образованием иона:

 $CH_2(NH_2)CH_2(M) \rightarrow {}^+CH(NH_2)CH_3 + e$

 Гидролиз образовавшегося иона с образованием уксусного альдегида и аммиака:

 $^{+}CH(NH_{2})CH_{3} + OH^{-} \rightarrow CH_{3}CHO + NH_{3}$

Данные схемы приведены для щелочных растворов, однако авторы уточняют, что для кислой и нейтральной среды механизмы электроокисления изучаемых АК аналогичны. Сравнение электрохимических характеристик α - и β -аланина в щелочных растворах проведено в работе [31]. Авторами показано, что анион β - аминопропионовой кислоты проявляет электрохимическую активность на платиновом электроде в более широкой области потенциалов относительно α -изомера. Так же, как и в [32, 33] отмечено, что процесс электроокисления АК протекает через стадию диссоциативной адсорбции. Природу продуктов определяли методом in-situ отражательной ИК-спектроскопии. Выяснено, что в качестве продуктов реакции возможно образование ацетат-ионов и CO_{адс} - для β -изомера и HCOO⁻ и (CO)_{адс} - для α -изомера. Также для растворов β -аланина отмечается появление в спектрах полос, характерных для кратных связей. Предполагаемая схема процесса выглядит следующим образом:

$$NH_2-CH_2-CH_2-COO^- + H_2O_{adc} \rightarrow NH_2-CH_2-CH_2-COO^-_{adc}$$

$$\begin{split} \mathrm{NH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-COO^{-}_{adc}+H_{adc} \rightarrow \mathrm{CH_{2}=CH-COO^{-}_{adc}+\mathrm{NH_{3}}} \\ \mathrm{CH_{2}=CH-COO^{-}_{adc}+2\ H_{adc} \rightarrow \mathrm{CH_{3}-CH_{2}-COO^{-}_{adc}} \\ \mathrm{NH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-COO^{-}_{adc}+\mathrm{OH^{-}_{adc}} \rightarrow \mathrm{CH_{3}-COO^{-}_{adc}+\mathrm{CO}_{adc}+\mathrm{NH_{4}^{+}}} \end{split}$$

Перечисленные выше работы проведены в средах С разной кислотностью, что позволяет сделать определенные выводы о влиянии рН на электроокисление И аланина. Так, например, во глицина многих исследованиях для кислой, щелочной и нейтральной сред приводятся аналогичные механизмы реакции с одними и теми же продуктами, тогда как значениях кинетических и адсорбционных отличия проявляются В параметров процессов.

1.4 Адсорбция и электроокисление серина на платине

Процессы адсорбции и электроокисления серина на платиновом электроде изучены в работах [24, 32-39]. В некоторых из них внимание уделено непосредственно адсорбции серина на поверхности электрода, в иных проведено сравнение электроактивности серина и других аминокислот, а также изучено влияние строения поверхности электрода на электрохимическое поведение аминокислоты.



Рис.1.5 Циклические вольтамперограмммы, полученные на Pt(100)в 0,1M H_2SO_4 + 10⁻³M Ser после 10 мин циклирования потенциала от -0,24 и до 0,10 В; пунктирная линия соответствует фоновому электролиту. (а) - циклические вольтамперограммы, полученные в области потенциалов от -0,24 до 0,15 В в растворе 0,1M H_2SO_4 + 10⁻³M Ser (сплошная линия) и вольтамперограммы, полученные в растворе 0,1M H_2SO_4 (пунктирная линия). Скорость сканирования потенциала составляет 0, 05 В/с [24].

Так, в [24] изучены процессы адсорбции и электроокисления серина на платиновом монокристалле в растворе серной кислоты, а также влияния на них симметрии монокристалла. Показано, что аминокислота достаточно электрохимически активна в данных условиях, что проявляется в появлении двух пиков на анодной ветви вольтамперограммы, причем процессы окисления протекают из адсорбированного состояния. Последнее следует при рассмотрении нескольких циклов вольтамперограм, полученных один за другим. Можно заметить уменьшение токов в области потенциалов адсорбции/десорбции водорода, что говорит о блокировании поверхности электрода частицами адсорбата (рис.1.5). Природа адсорбированных частиц выяснена с помощью in-situ отражательной ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием. Для примера на рис. 1.6 представлен ряд спектров, полученных на Pt (100) при различных потенциалах.



Рис.1.6 ИК-спектры отражения, полученные на Pt(100) электроде в растворе 0,1M $H_2SO_4+0,02M$ Ser при разных потенциалах [24].

Согласно [24], минимум интенсивности с v=2084см⁻¹, появляющийся при всех используемых потенциалах, характеризует колебание C-N-связи. Две биполярные полосы с v=2015см⁻¹ и v=1842см⁻¹, появляющиеся на спектре при потенциале 0,0В, отвечают наличию на поверхности электрода соответственно линейного и мостикового CO. При потенциале 0,25 В обнаруживается еще один минимум интенсивности с v=2345см⁻¹, который авторы относят к колебаниям CO₂. В то же время при потенциале выше 0,25В наблюдается снижение интенсивности полосы, соответствующей линейному CO, что возможно связано с его доокислением до CO₂.

В результате авторами предложен механизм процессов:

1) Диссоциативная адсорбция серина с разрывом двух С-С связей и образованием промежуточных адсорбированных частиц:

$$HOH_2C \xrightarrow{\text{NH}_2} COOH + Pt \longrightarrow Pt_nCO + PtCN + PtCOOH + 6PtH$$

2) Окисление частиц PtH по схеме:

 $PtH \rightarrow Pt + H^+ + e^-$

3) Поверхностная комбинация частиц PtH и PtCOOH:

 $PtH + PtCOOH \rightarrow Pt_{p}CO + H_{2}O$

Приведенные в [24] результаты частично коррелируют, а частично противоречат результатам других работ. К примеру, в [38] проведено исследование электроокисления двадцати природных аминокислот, среди которых был и серин, на гладком платиновом электроде в фосфатнощелочном буферном растворе с pH=3; 7 и 12. При этом, по мнению авторов, серин не проявил заметной электрохимической активности.

В работах [32,33] изучено электрохимическое поведение серина на монокристаллах Pt(111) [32], Pt(100) и Pt(110) [33] в растворе хлорной

[24], Так на кислоты. же как И В полученных циклических вольтамперограммах в растворах с содержанием аминокислоты наблюдается появление двух анодных максимумов тока, а также при повторном снятии циклической вольтамперограммы происходит уменьшение токов в области адсорбции\десорбции водорода. Авторы данных работ также предполагают, что взаимодействие серина с поверхностью платины сопровождается с разрывом двух С-С связей и образованием нескольких промежуточных адсорбированных частиц, которые в последующем окисляются. Однако в качестве частиц адсорбированных на поверхности электрода, выделены лишь линейный и мостиковый CO, образованный из группы CH₂OH серина, и CN из аминогруппы, а также отмечено образование СО₂ из СООН группы (рис.1.7).



Рис. 1.7 Схема разрыва С-С связи в молекуле серина [32].

Кроме того, указывается на возможность обратимой адсорбции серина с образование серинат-иона, который координируется с поверхностью платины через карбоксильную группу; такая возможность упоминалась и в работе [35].

В [34] изучали и сравнивали процессы адсорбции серина и аланина на платинированном платиновом электроде в растворе серной кислоты, используя метод радиоактивных меток. Показано, что адсорбция серина протекает с образованием сильно связанных с поверхностью частиц, в отличие от аланина, что авторы объяснили наличием в молекуле серина группы CH₂OH.

Анодное поведение серина на платине в нейтральной среде исследовали в [36]. В данной работе предложено два механизма для протекающих в системе процессов.

Первый механизм – адсорбция серина при низких анодных потенциалах (ниже 0,7В относительно н.к.э.):



второй – прямое окисление аминокислоты при высоких анодных потенциалах (выше 0,8В относительно н.к.э.):

$$HOCH_{2} + CH + COO^{-} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{c} CO_{2} \\ CO_{ad} & \xrightarrow{OKИСЛЕНИЕ} \\ CO_{ad} & \xrightarrow{OKИСЛЕНИЕ} \\ CO_{2} \\ CO_{ad} & \xrightarrow{OKИСЛЕНИЕ} \\ CN^{-} & \xrightarrow{OKИСЛЕНИЕ} \\ CO_{2} \\ R - COO^{-} & \xrightarrow{H^{+}} \\ R - COOH \\ (\sim 1450 \text{ cm}^{-1}) \\ (\sim 1740 \text{ cm}^{-1}) \end{array} \right\}$$

Природа адсорбированных частиц определена с помощью in-situ отражательной ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (рис.1.8).

Изучение адсорбции и электроокисления простейших аминокислот, в том числе и серина, в щелочных растворах на платиновом и золотом электроде методом рамановской спектроскопии проведено в [37]. Результаты, полученные в данной работе, во многом совпадают с рассмотренными выше. Показано, в частности, что в исследуемой системе происходит диссоциативная адсорбция серина с образованием сильно связанных с поверхностью частиц – линейного и мостикового СО, а также СN. Также представлены предполагаемые адсорбционные модели для простейших аминокислот (рис.1.9)



1.8 ИК-спектры полученные Рис. отражения, на электроде Pt 0,05M NaClO₄ 0,025M +Ser при различных В потенциалах. (a) 3000-1000см⁻¹ (б) 2200-1800см⁻¹ [36].



Рис. 1.9 Адсорбционные модели для простейших аминокислот [37].

Если рассматривать упомянутые выше работы с точки зрения влияния pH на анодное поведение серина, то можно заметить некоторое сходство в полученных результатах. Так, например, для всех исследуемых сред отмечено, что окисление аминокислоты происходит путем диссоциативной хемосорбции с образованием сильно связанных с поверхностью частиц – CO и CN, которые в дальнейшем окисляются. Однако находятся и отличия. К примеру, в нейтральной среде отмечается возможность прямого окисления серина при высоких анодных потенциалах, в то время как в кислой и щелочной среде такого не наблюдается. В то же время в кислой среде возможно протекание обратимой адсорбции с образованием серинат-ионов, о наличие которых в нейтральной и щелочной среде не упоминается.

1.5. Электроокисление аминокислот на золоте

Для изучения электрохимического поведения аминокислот, помимо платины, используются и электроды из других материалов, в частности золото. Так, большее число работ [37, 45-49] посвящено изучению процессов электроокисления и адсорбции глицина на золотых электродах.

В работе [45] методами циклической вольтамперометрии и ИКспектроскопии исследовали анодное окисление и адсорбцию цвиттер-иона глицина в фосфатном буферном растворе. Авторами показано, что глицин электрохимически достаточно активен на золоте, что проявляется в увеличении тока максимума на полученной вольтамперограмме в сравнении с фоном.



Рис. 1.10 Вольтамперограммы, полученные на Au электроде в фосфатном буферном растворе (пунктирная линия) и с добавкой 0,005М глицина. Скорость сканирования потенциала 0,01 В/с [45].

Тем не менее, хотя ток максимума на катодной ветви вольтамперограммы выше в присутствии глицина, площадь данного пика одинакова с тем, что получен в фоновом растворе. Это означает, что глицин необратимо окисляется на золоте при потенциалах более 0,6В и происходит адсорбция продуктов реакции на поверхности электрода. Авторы полагают, что глицин в цвиттер-ионной форме адсорбируется на Au через два атома кислорода в карбоксильной группе СОО, а связь С-С при этом располагается перпендикулярно поверхности электрода. На основании данных ИКспектроскопии сделан вывод об образовании цианида при окислении глицина, который в дальнейшем окисляется до цианата.

В работе [46] проведено изучение процессов адсорбции и окисления глицина на золотых монокристаллических электродах ((100), (110) и (111)) в растворе 0,1М HClO₄. Помимо методов циклической вольтамперометрии и ИК-спектроскопии отражательной проведено квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы глицина на грани золота. Результаты, полученные в [46], совпадают с данными предыдущей рассмотренной работы. Так, с помощью циклической вольтамперометрии показано, что электроокисление глицина на золоте - сложный процесс, чувствительный к структуре поверхности электрода, в результате которого образуются CN и CO₂. В работе получены квантово-химические расчеты для кластера Au₃₁ с ориентированной гранью (111) и на основе их предложена оптимизированная геометрия адсорбции молекулы глицина, а именно – адсорбция через два атома кислорода в карбоксильной группе.

Достаточно большое число работ посвящено анодному поведению глицина на золотом электроде в щелочной среде [37,47,48,49]. Результаты, полученные В данных исследованиях, BO многом коррелируют С предыдущими, несмотря на то, что изучение проводили уже для анионной Bo всех работах формы глицина. доказывается электрохимическая активность глицина и его превращение на золоте в начале до цианида и дальнейшим окислением до цианата, а также образование CO₂.

В работе [47] авторы, на основании данных ИК-спектроскопии о продуктах реакции, предполагают следующую схему процесса окисления глицина следующим образом:

$$\begin{split} \mathrm{NH_2CH_2COO^-} + \mathrm{Au} &\rightarrow \mathrm{AuNH_2CH_2COO^-} \\ \mathrm{AuNH_2CH_2COO^-} + \mathrm{Au} &\rightarrow \mathrm{AuCH_2NH_2} + \mathrm{AuCOO^-} \\ \mathrm{AuCH_2NH_2} + 4\mathrm{OH^-} &\rightarrow \mathrm{AuCN^-}_{adc} + 4\mathrm{H_2O} + 3\mathrm{e} \\ \mathrm{AuCOO^-} &\rightarrow \mathrm{Au} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{e} \end{split}$$

Дальнейшие анодные превращения таковы:

$$AuCN^{-}_{adc} + 2OH^{-} \rightarrow Au + OCN^{-} + H_{2}O + 2e$$

$$AuCN^{-}_{adc} \rightarrow AuCN + e$$

$$AuCN + AuCN^{-}_{adc} \rightarrow Au(CN)_{2}^{-} + Au$$

$$CO_{2} + OH^{-} \rightarrow HCO_{3}^{-}$$

$$HCO_{3}^{-} + OH^{-} \rightarrow CO_{3}^{2}^{-} + H_{2}O$$

Обширное исследование электроокисления и адсорбции глицина на поликристаллическом золоте в щелочных растворах было проведено в работе [49]. Авторы показали, что процесс взаимодействия иона Gly⁻ с золотым электродом довольно сложен и многостадиен. На вольтамперограммах, полученных на золоте в щелочном растворе без добавления аминокислоты уже фиксируются четыре анодных максимума тока. Появление данных максимумов объясняется процессом адсорбции гидроксид-ионов на дальнейшим поверхности электрода С формированием различных поверхностных соединений золота с кислородом, которые в последствии окисляются до гидрокида Au(III) при потенциале электрода более 1,10В. Показано, что процесс электроокисления иона Gly на золоте происходит с участием адсорбированных гидроксид-ионов И продуктов ИХ электропревращения, при этом оба электродных процесса кинетически взаимосвязаны. Действительно при сравнении вольтамперограмм (рис.1.11), полученных на золоте в фоновом растворе и в присутствии глицина, видно, что максимумы, отвечающие процессам адсорбции и электроокисления близки глицина очень ПО значениям потенциалов максимумами, С характеризующими электрохимическую активность гидроксид-ионов. Данные выводы подтверждены проведением графо-кинетического анализа. Основными продуктами окисления аниона глицина являются CO₂, OCN-, $Au(CN)_2^-$ и H₂O.


Рис. 1.11 Циклические вольтамперограммы, полученные на гладком золотом электроде в фоновом растворе (пунктир) и с добавкой 0,03М глицина; Скорость сканирования потенциала составляет 0,10 В/с [49].

Также в [49] показано, что закономерности квазиравновесного процесса адсорбции аниона глицина на золотом электроде количественно могут быть описаны с помощью модели Темкина, которая предполагает недиссоциативную адсорбцию на равномерно-однородной поверхности. Были рассчитаны термодинамические характеристики процесса адсорбции.

В работе [50] проведено изучение анодного поведения L-аланина и Lсерина на золотом электроде в растворе хлорной кислоты. Авторами показано, что поведение данных аминокислот совпадает с поведением глицина на золоте в кислой среде. На основе данных ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов предложена оптимальная геометрия адсорбированной молекулы аминокислоты. Так же как и для глицина, в случае аланина и серина предполагается взаимодействие молекулы АК с поверхностью металла через два атома кислорода в карбоксильной группе. Подобно [49], авторы [50] предполагают влияние на процесс электроокисления исследуемых аминокислот оксидов, находящихся на поверхности электрода. Как для аланина так и для серина основным продуктом реакции окисления является CO₂, однако в случае серина наблюдается и появление адсорбированного CN⁻. Авторы также отмечают, что электроокисление серина протекает при менее положительных потенциалах, чем окисление аланина, и связывают это с наличием в молекуле серина ОН группы.

В более ранних работах [51,52] уделяется внимание процессам адсорбции и электроокисления цистеина на золотом электроде в кислой среде. К сожалению, результаты данных работ демонстрируют лишь факт осуществления исследуемых процессов, без уточнения их механизмов. Высказывается предположение о влиянии на исследуемые процессы поверхностных оксидов золота.

Какая-либо информация относительно электрохимического поведения на золоте более сложных аминокислот в литературе практически отсутствует.

1.6. Роль структуры поверхности платинового электрода в процессах адсорбции и электроокисления

Для описания электронной структуры металлов и металлической связи обычно используют зонную теорию или теорию валентных связей [53,54]. Данные теории, однако, невозможно использовать ДЛЯ описания поверхностной электронной структуры металла, т.к. на поверхности раздела двух фаз всегда присутствуют нескомпенсированные межатомные связи. И тем более, их не удается использовать для предсказания поведения металлической поверхности в ходе той или иной гетерогенной реакции. Более совершенных теоретических методов, которые бы позволили описывать и предсказывать характер взаимодействия поверхности металла с жидкофазной или газофазной средой, на настоящий момент не разработано. Поэтому закономерности влияния структурного состояния поверхности

металла на геторогенную реакцию, в основном, установлены эмпирическим путем. В рамках данной работы ограничимся рассмотрением данных, касающихся только адсорбционных и электрохимических процессов на платиновом электроде.

В [55] сравнивали электрохимическую активность электродов Pt (100)И Pt (111),монокристаллических a также поликристаллической платины, на примере процесса адсорбции водорода в 1М НСЮ4. Методом циклической водных растворах 1M H₂SO₄ и вольтамперометрии авторами показаны различия в электрохимической активности данных поверхностей. Так, например, пики адсорбции водорода имели разную амплитуду и расположение по потенциалу на полученной вольтамперограмме (рис.1.12).

Интегрированием циклических вольтамперограмм В водородной области потенциалов получены значения зарядов, затраченных на адсорбцию водорода для каждого электрода. Оказалось, что наибольшее значение соответствует электроду Pt (111). Также отмечено, что полученные значения зарядов близки к теоретическому значению количества электричества, необходимого на образование монослоя ад-атомов водорода, что позволяет сделать вывод об одноцентровом характере процесса адсорбции водорода. К сожалению, в данной работе лишь констатируется факт влияния строения адсорбции Подобные поверхности электрода на процесс водорода. результаты были получены и в [56-60].

В работе [61] изучали электроокисления метанола на платиновых монокристаллах (111), (110) и (100) в кислой среде. Предлагается механизм окисления метанола через последовательное отщепление атомов водорода и образованием СО, который в дальнейшем окисляется до CO₂. Как показывают результаты вольтамперометрии, потенциал электроокисления метанола на монокристаллах увеличивается в ряду Pt(111) < Pt(110) < Pt(100), что свидетельствует о наибольшей электрохимической активности Pt (111).

Кроме того, для данной поверхности характерно наименьшее ее блокирование интермедиатами процесса окисления.



Рис. 1.12 Циклические вольтамперограммы, полученные в 1М H_2SO_4 а) Pt (100), б) Pt (111), в) поликристаллическая платина. Скорость сканирования потенциала 0,01 B/c, температура раствора 23°C, площади электродов: (а) 0,622; (б) 0,579; (в) 0,800 см² [55].

Так же, как и в [61] в работе [62] изучали окисление метанола на платине в кислой среде. Использовали электроды Pt(755), Pt(311), Pt(211) и Pt(111). Оказалось, что наибольшую активность в реакции анодного окисления метанола проявляет поверхность (755), причем как в серной кислоте, так и в хлорной. По значениям электрохимической активности

монокристаллические грани платины можно расположить следующим образом Pt(755) > Pt(211) > Pt(311). Данный результат авторы объясняют тем, что ступенчатая поверхность более чувствительна к блокированию активных центров адсорбции интермедиатами, чем плоская гладкая поверхность. Полученные результаты согласуются и с данными работ [63,64].

В [65] с помощью метода циклической вольтамперометрии и ИКспектроскопии исследовали процесс электропревращения изопропанола на различных монокристаллических поверхностях платины ((100), (110) и (111)) в кислой среде. На основании результатов ИК-спектроскопии выделены промежуточные продукты процесса окисления изопропанола, а также предложен вероятный механизм реакции (рис.1.13).



Рис. 1.13 Механизм реакции электроокисления изопропанола на монокристаллических платиновых поверхностях [65].

Обозначенные промежуточные вещества получены на всех трех исследуемых поверхностях платины, а значит, структура поверхности электрода не влияет на механизм окисления изопропанола.

Однако авторы [65] отмечают, что исследуемая реакция все-таки чувствительна к состоянию поверхности электрода. Это следует из данных, полученных с помощью вольтамперометрического анализа (рис. 1.14). Оказалось, что электрохимическая активность различных монокристаллов платины в реакции электроокисления изопропанола падает в ряду Pt(110) > Pt(111) > Pt(100).



Рис.1.14 Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе 0,2М CH₂CHOHCH₃ + 0,1М H₂SO₄ на (а) Pt (111); (б) Pt(110) и (в) Pt (100). Сплошная линия соответствует первому циклу вольтамперограммы, штриховая линия соответствует стабильной кривой. Скорость сканирования потенциала составляет 0,05 B/c [65].

В работе [66] также изучали процесс электроокисления изопропанола на платине, но помимо поверхностей (111), (110) и (100) для сравнения выбраны электроды и с решетками (610) и (211). Так же, как и в предыдущем случае, показано, что ориентация граней монокристалла платинового электрода практически не влияет на механизм электрокисления спирта. Использование в данных исследованиях метода ИК-спектроскопии с временным разрешением позволило вычислить скорости образования ацетона и CO₂ в процессе окисления изопропанола. Оказалось, что скорость образования ацетона больше скорости его дальнейшего окисления до диоксида углерода. А это значит, что ацетон, наравне с CO₂, можно считать продуктом данной реакции.

Авторы [66] сравнили значения полученных скоростей электроокисления изопропанола для разных поверхностей платины, и результаты оказались не однозначны. В случае процесса образования диоксида углерода, монокристаллы платины можно расположить в следующем порядке по убыванию их электрохимической активности: Pt(610) > Pt(111) > Pt(100) > Pt(211) > Pt(110). А если рассматривать стадию образования ацетона, то активность данных граней зависит еще и от потенциала. Так в интервале потенциалов от 0,2В до 0,8В электроды по активности располагаются следующим образом: Pt(100) > Pt(610) > Pt(211) >Pt(111) > Pt(110), но в интервале потенциалов от 0,8B до 1.2Bпоследовательность меняется: Pt(110)>Pt(111)>Pt(211)>Pt(100)>Pt(610).

Таким образом, структурное состояние поверхности электрода может не только влиять на его активность по отношению к исходным веществам реакции, но также проявлять и селективность по отношению к интермедиатам и продуктам.

В [67] исследовали процесс электроокисления ацетальдегида на монокристаллах Pt(111) и Pt(100). Как и в предыдущих работах, показано, что механизм реакции не зависит от структурного состояния поверхности, однако от него зависит кинетика: потенциалы и амплитуды максимумов тока меняются при переходе от Pt(111) к Pt(100). Кроме того, методом ИК-спектроскопии выявлено, что промежуточные продукты электроокисления ацетальдегида с разной интенсивностью образуются на разных гранях металла (рис.1.15).

Электроокисление муравьиной кислоты на Pt(100) и Pt(111) в кислой среде изучено в [68]. Методом вольтамперометрии показано, что при протекании данной электрокаталической реакции образуются продукты «отравляющие» поверхность катализатора. Максимумы окисления муравьиной кислоты, полученные на поверхности Pt(100) меньше, чем на

Pt(111). Показательно, что при снятии повторных вольтамперограмм наблюдается снижение амплитуды тока в пике электроокисления, что, скорее всего, связано с блокированием поверхности электрода продуктами реакции, причем такое снижение происходит медленней на Pt(111), чем на Pt(100).



Рис.1.15 Зависимость суммарной интенсивности полос CO, CO_2 и уксусной кислоты в ИК-спектре, полученного в процессе электроокисления ацетальдегида на Pt(111) и Pt(100), от потенциала [67].



Рис.1.16 Вольтамперограммы, полученные на (а) Pt(100) (б) Pt(111) в 0,25М HCOH + 0,5М H₂SO₄ (сплошная линия); вольтамперограммы, полученные в 0,5М H₂SO₄ на блокированной интермедиатами поверхности электродов (штриховая линия) [68].

Таким образом эффект влияния структуры поверхности платины на реакцию окисления муравьиной кислоты проявляется в трех аспектах:

— Различные атомные поверхности Рt имеют разное электронное строение, что приводит к различным энергетическим барьерам при переносе электрона с поверхности и, как следствие, к различной реакционной способности с органическими веществами.

— Различие во взаимодействии муравьиной кислоты и продуктов ее электроокисления с разной по структуре поверхности платинового электрода.

 Различие во взаимодействии поверхности электрода и гидроксид-ионов растворителя, которые способствуют окислению интермедиатов.

В [69] изучали кинетику адсорбции муравьиной кислоты на электродах Pt(100), Pt(610), Pt(210) и Pt(110) в хлорной кислоте. Исследование проводили как методом циклической вольтамперометрии, так и снятием зависимостей i-t. По полученным данным рассчитаны количества электричества, затраченные на процесс адсорбции HCOH, а также значения скорости процесса адсорбции. Оказалось, что скорость данного процесса уменьшается в ряду Pt(110) > Pt(210) > Pt(610) > Pt(100).

Работы, посвященные исследованию влияния структуры поверхности платинового электрода на процессы адсорбции и электроокисления с участием аминокислот, уже рассмотрены в пунктах 1.3 и 1.4.

Суммируя имеющиеся данные, можно сделать некоторые выводы общего характера:

• Адсорбция и электрохимическое поведение аминокислот, в частности серина, достаточно чувствительны к кристаллографической ориентации грани металла, а также зарядовому состоянию аминокислоты.

• Закономерности анодного окисления различных ионных форм некоторых аминокислот на благородных металлах, в том числе и платины, выявлены только в общих чертах. Достаточно надежно определена природа продуктов процесса электроопревращения глицина и α-аланина на платиновых и золотых электродов. Однако кинетика процесса анодного

окисления различных ионных форм других аминокислот практически не исследована.

• Роль микроструктуры поверхности электрода в процессах электроокисления аминокислот изучена поверхностно. Практически нет информации о кинетических закономерностях данных реакций.

• Адсорбция большего числа аминокислот, в том числе и серина, на платине исследована лишь на качественном уровне. Вид равновесной адсорбционной изотермы, а также кинетика процесса адсорбционного накопления ионов аминокислот выявлена только в единичных случаях.

ГЛАВА 2. ОБЬЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Электроды, растворы, ячейка

Измерения проводили в стеклянной ячейке со сливом и неразделенным катодным и анодным пространствами в атмосфере х.ч. аргона. В качестве рабочих использовали гладкий платиновый, платинированный платиновый Pt(Pt) и дисковый платиновый электроды. Платинированный платиновый электрод представлял собой сетку, на которую электролитически наносили платиновую чернь по методике, предложенной в [70]. Истинную площадь поверхности рабочего электрода, определяли заряду десорбции ПО атомарного водорода методом кривых заряжения [71-73] и использовали для Зная геометрическую и истинную площадь расчета плотности тока. поверхности соответствующего платинового электрода, оценено значение фактора шероховатости поверхности. Для гладкого платинового электрода его величина составила 3,0±0,35; для платинированного – 100±12.

Дисковым электродом служил торец проволоки из Pt с видимой площадью 0,012 см². Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод - гладкая платина. Все потенциалы в работе приведены относительно нормального водородного электрода; эксперимент проводили при 298К.

Перед опытом рабочий электрод выдерживали три минуты в концентрированной азотной кислоте (х.ч.), затем тщательно промывали бидистиллятом и фоновым раствором. В качестве фоновых растворов в зависимости от экспериментальной задачи, использовались: 0,1M NaOH; 0,05M H₂SO₄; 0,5M CH₃COONa + 0,05M CH₃COOH (или 0,004M Na₂HPO₄ + 0,06M KH₂PO₄). Фосфатный буферный раствор использовали при проведении кулонометрии и фотометрического определения концентрации серина, т.к. присутствие избытка ацетат-ионов в растворе приводило к нарушению закона Бугера-Ламберта-Бера.

Перед каждым измерением электрод подвергали анодно-катодной активации (табл. 3):

Фоновый раствор	Параметры			
	Е ^к акт, В	$ au_{a \kappa au}^{\kappa}$,МИН	Е ^а _{акт} ,В	$ au^a_{a{ m KT}}$,МИН
0,1M NaOH	-0,80	3,0	1,00	3,0
0,05M H ₂ SO ₄	-0,10	3,0	1,20	3,0
0,5M CH ₃ COONa +				
0,05M CH ₃ COOH				
или	-0,56	3,0	0,75	3,0
0,004M Na ₂ HPO ₄ +				
0,06M KH ₂ PO ₄				

Таблица 3. Параметры режима активации рабочего электрода.

Активирующее действие катодной предобработки обусловлено [74,75] восстановлением следов оксидов, удалением электроактивных примесей и образованием на поверхности дополнительных активных центров адсорбции; а анодной – появлением активных форм адсорбированного кислорода и окислением примесей.

Растворы готовили на бидистилляте из х.ч. или ч.д.а. реактивов и Используемый серин - ч.д.а. Перед опытом стандарт-титров. (или непосредственно в ходе эксперимента) в фоновый электролит вводили определенную аликвоту раствора серина. Учитывали, что введение АК в фоновый раствор 0,1М NaOH или 0,05М H₂SO₄ сопровождается некоторым изменением его кислотности из-за протекания реакций протонирования/ депротонирования, меняющих соотношение между основными молекулярными формами аминокислоты. Поэтому кислотность данных растворов корректировали добавлением необходимых объемов NaOH или H₂SO₄ таким образом, чтобы значения pH раствора с добавкой аминокислоты и фонового совпадали.

Фоновый раствор подвергали деаэрации аргоном (х.ч.) в системе заполнения, а затем - непосредственно в ячейке в течение 1 часа. Уровень деаэрации контролировали по величине предельного диффузионного тока катодного восстановления следов молекулярного кислорода.

2.2 Определение концентрации D, L - серина в растворе

Для подтверждения самого факта электроокисления DL-серина в ходе анодной поляризации, а также оценки выхода по току процесса электроокисления фотометрически, с помощью прибора ФЭК-56М по методике в [78], определяли концентрацию аминокислоты в растворе как до, так и после анодной поляризации. Данная методика основывается на качественной реакции аминокислот с нингидрином с образованием красителя «синего Руэмана» (рис. 2.1). Как известно [79], такая реакция наиболее полно протекает только при pH=pI, т.е. когда аминокислота находится в цвиттерионной форме. Поэтому растворы серина, приготовленные как в щелочной, так и кислой среде, приводили к pH=5,7, соответственно, добавляя определенное количество растворов 2M H₂SO₄ или 3M NaOH.



Рис. 2.1. Схема образования красителя «синего Руэмана».

Для анализа использовали 0,2 % водный раствор нингидрина.

Определение концентрации АК осуществляли следующим образом:

1. К 1 см³ раствора исследуемой аминокислоты (pH=5,7) с концентрацией 0,002 – 0,01 моль/дм³, добавляли 1,1 см³ раствора нингидрина.

2. Затем раствор нагревали при 100°С в течении 20 мин.

3. После полного охлаждения продукт реакции разбавляли водой до 100 мл и оставляли на 1 ч.

4. Измерения оптической плотности проводили при длине волны 650 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см.

Молярную концентрацию АК в растворе после электролиза определяли по калибровочному графику (рис.2.2).



Рис. 2.2 Калибровочные графики, полученные в растворах с различной кислотностью (а) pH=13,0; (б) pH=1,2; (в) pH=5,7.

2.3 Циклическая вольтамперометрия

Потенциодинамические i,E(t) – зависимости получали при помощи потенциостата IPC-Compact. Подготовленный рабочий электрод помещали в ячейку с раствором, где выдерживали не более 5 минут до установления стационарного значения бестокового потенциала E(0). Затем рабочий электрод электрохимически активировали, изменяя потенциал по схеме, представленной на рисунке 2.3, где E _{акт} ^{ан} и E_{акт} ^{кат} = E _{адс}.^H - потенциалы анодно–катодной обработки поверхности Pt(Pt) электрода.

Циклические вольтамперограммы получали из катодной области с заданной скоростью сканирования потенциала v, которую изменяли от 0,004 до 0,15 В/с. При работе с ВДЭ число оборотов варьировали от 10 до 40 с⁻¹, что отвечало режиму ламинарности [76].



Рис. 2.3 Схема изменения потенциала Pt(Pt) электрода в 0,1 М NaOH.

2.4 Бестоковая хронопотенциометрия

Данный метод заключается в установлении характера изменения во времени бестокового потенциала E(0) металла, чаще всего платины, на котором в ходе катодной предполяризации реализуется квазиравновесный водородный электрод не только в отсутствии, но и после введения в среду поверхностно активного вещества (ПАВ). Известно, что деструкция органических молекул, в частности серина, при адсорбции на платине может сопровождаться образованием адсорбированного атомарного или молекулярного водорода [77]. Если при этом электрод отключён от внешней цепи и отсутствуют другие окислительно-восстановительные системы, навязывающие электроду свой потенциал, то потенциал электрода в процессе адсорбции ПАВ начнёт сдвигаться в отрицательную сторону. Таким образом, по характеру изменения бестокового потенциала Pt во времени как в растворе без добавки ПАВ, так и в присутствии серина (при заданном значении pH) можно сделать вывод о характере адсорбции соответствующей ионной формы серина.

Данный эксперимент выполнен по схеме, представленной на рис.2.4. Электрод, помимо анодной, подвергали также и катодной активации. Однако ее длительность была увеличена до 30 минут, что обеспечивало накопление на поверхности платины достаточного количества атомарного водорода. Добавка аминокислоты осуществлялась при отключении внешней поляризации, а значит, электроокисление серина было исключено.

После отключения ячейки потенциал электрода в фоновом электролите, не содержащем D,L-серин, быстро смещался к значению, соответствующему потенциалу квазиравновесного водородного электрода в среде с данным pH. О реализации квазиравновесного водородного электрода судили по виду зависимости E(0) – pH. При введении аликвоты раствора аминокислоты характер изменения потенциала становился иным, ввиду особенностей адсорбции катиона, аниона или цвиттер-иона АК.



Рис. 2.4 Схема возможных изменений потенциала Pt(Pt) электрода.

2.5 Электроокисление аминокислоты в адсорбированном слое (метод кривых заряжения)

После завершения процесса активации поверхности рабочего электрода в ячейку вводили аликвоту раствора серина и выдерживали при потенциале адсорбции E_{aac} определенное время τ_{aac} , необходимое для установления адсорбционного равновесия. После чего изменяли режим поляризации на гальваностатический и подавали на электрод анодный ток, соответствующий началу процесса электроокисления АК. Таким же образом, но, без добавления аминокислоты в раствор, получали кривую заряжения в фоновом электролите.

Степень заполнения поверхности платинового электрода соответствующей ионной формой серина рассчитывали по формуле:

$$\Theta = \frac{q_H^{\phi} - q_H}{q_H^{\phi}}.$$
(2.1)

Здесь q_{H}^{ϕ} – заряд, который затрачен на формирование монослоя атомарного водорода на поверхности платинового электрода в фоновом

растворе, q_H – аналогичный заряд для раствора с добавкой аминокислоты. Значения q_H^{ϕ} и q_H находили по кривым заряжения, полученным после выдержки электрода при заданном потенциале E_{aac} . Использование уравнения (2.1) предполагает, что активные центры поверхности платины, на которых адсорбируется атомарный водород, доступны также и для аминокислоты. Считается, кроме того, за время получения полной кривой заряжения окислению подвергаются только адсорбированные частицы электроактивного вещества.

2.6 Кулонометрия

Кулонометрические измерения на Pt(Pt) электроде проводили в статическом режиме поляризации в фоновых растворах с добавкой 0,01M D,L-серина.

После проведения стандартной анодно-катодной предобработки, рабочему электроду задавали определенный потенциал. Регистрацию пропущенного анодного заряда Q производили с помощью потенциостата IPC-Compact. Выход по току (BT) рассчитывали по формуле:

BT =
$$\frac{zFV(c^0 - c)}{Q} \cdot 100\%$$
, (2.2)

где z – число электронов, участвующих в брутто-реакции «мягкого» окисления аминокислот, F – постоянная Фарадея, V – объем исследуемого раствора, c^0 и с – исходная и конечная молярная концентрации АК в ячейке.

2.7 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Для введения поправки на ток заряжения необходимы данные о величине емкости двойного электрического слоя, возникающего на границе Pt/водный раствор. Следуя [80,81], емкость оценивали методом электрохимической импедансной спектроскопии при фиксированном значении потенциала. Измерения проводили в электрохимической ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платиновая пластинка, вспомогательный электрод – Рt проволока, а электрод сравнения - хлоридсеребрянный.

Растворы серина готовили, растворяя навеску в соответствующем фоновом электролите; деаэрированный раствор помещали в ячейку. После выдержки рабочего электрода в таких условиях в течение 10 минут его После потенциал практически стабилизировался. активации рабочего фиксировали частотные зависимости реальной и электрода мнимой составляющих импеданса (диаграммы Нуквиста) в частотном диапазоне 1÷15000 Гц при заданном потенциале (рис.2.5 и 2.6).



Рис. 2.5 Диаграммы Нуквиста, полученные в растворе 0,05M H_2SO_4 (1) и 0,05M H_2SO_4 + 0,05M Ser (2) при потенциалах: -0,2 (a); 0,2 (б); 0,5 (в) и 1,0В (г).



Рис. 2.6 Диаграммы Нуквиста, полученные в растворе 0,1М NaOH (1) и 0,1М NaOH + 0,05M Ser (2) при потенциалах: -0,76 (а); 0,03 (б); 0,31 (в) и 0,88В (г).

Оптимальную эквивалентную электрическую схему выбирали после анализа полученных частотных зависимостей с помощью программного обеспечения Equivalent Circuits Solver (Ver.1.2) (рис. 2.7). Основными элементами в них являются сопротивление раствора R_0 , импеданс Варбурга W, предположительно связанный с восстановлением следов молекулярного кислорода, а также омические сопротивления R_1 и R_2 , отражающие сопротивление стадии переноса заряда, и емкости C_1 и C_2 . Характерно, что емкость C_2 в схеме 2.7а, и емкость C_1 в схеме 2.7б практически не зависят от частоты переменно-токового сигнала (табл. 4 и 5), что позволяет отождествлять их, согласно [82], с емкостью двойного электрического слоя.

57



Рис. 2.7 Эквивалентные электрические схемы электродных реакций на границе раздела платины с раствором 0,1M NaOH + 0,05M Ser (a); 0,05M $H_2SO_4 + 0,05M$ Ser (б).

Таблица	4.	Основные	элементы	эквивалентной	электрической	схемы	для
щелочного	оp	аствора с до	обавкой сер	рина (0,1M NaO	H + 0,05M Ser).		

Е _{нвЭ} , мВ	С ₁ , мкФ	С ₂ , мкФ	R ₀ , Ом	R ₁ , Ом	W
-650	208	42	24	-	4359
-160	90	64	23	3283	159
140	981	64	23	-	4840
780	61	53	22	975	380
990	48	43	21	366	136

Е _{нвэ} , мВ	С ₁ , мкФ	С ₂ , мкФ	R ₀ , Ом	R ₂ , Ом	R ₃ , Ом	W
-330	485	681	11	-	5	182
50	469	450	25	-	10	600
500	467	899	23	-	1	652
700	453	767	22	120	-	412
1000	440	1125	21	163	26	9

Таблица 5. Основные элементы эквивалентной электрической схемы для кислого раствора с добавкой серина ($0,05M H_2SO_4 + 0,05M Ser$).

2.8 In-situ отражательная ИК-спектроскопия

Измерения проводили с помощью FTIR-спектрометра «Vertex-70» в специальной тонкослойной электрохимической ячейке, предназначенной для проведения in situ отражательной ИК-спектроскопии. Оптически прозрачное окно ячейки изготовлено из CaF₂, угол падения луча - 70⁰. В качестве рабочего электрода использовалась полированная платиновая пластинка, вспомогательный электрод и электрод сравнения также изготавливали из платины.

Предварительно деаэрированный раствор помещался в ячейку. Рабочий электрод размещался в ячейке напротив оптического окна таким образом, чтобы зазор между ними, заполненный раствором, не превышал 1 мкм. После выдержки электрода в таких условиях в течение 15 минут его потенциал стабилизировался. Затем электрод с помощью потенциостатического комплекса IPC-Compact анодно поляризовали, ступенчато увеличивая потенциал в положительном направлении, после чего осуществляли 64 последовательных цикла интерферометрического сканирования.

В случае использования Pt(Pt) электрода получены спектры поглощения исходного раствора, причем как до, так и после электролиза соответствующего раствора серина.

2.9. Статистическая обработка результатов измерения

Статистическая обработка результатов всех проведенных в работе измерений включала, согласно [83], следующие этапы:

- определение среднего значения \bar{x} измеренной величины х;

- расчет среднеквадратичного отклонения по формуле:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - x_i)^2 / n(n-1)}, \qquad (2.3)$$

где x_i - результат i-го измерения величины x; а n - число измерений;

- определение доверительного интервала для величины х:

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{t}_{0.95}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{x}} , \qquad (2.4)$$

где t_{0,95} – коэффициент Стьюдента. Как правило, значение n было не менее 10.

ГЛАВА 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМ D,L-СЕРИНА НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

3.1 Определение области электрохимической активности ионных форм D,L-серина

Для определения области потенциалов электроокисления различных ионных форм аминокислоты на Pt(Pt) электроде получены циклические вольтамперограммы в фоновых растворах с различным значением pH (0,05M H_2SO_4 ; 0,1M NaOH, 0,5M CH₃COONa + 0,05M CH₃COOH), а также в тех же растворах, но с добавкой АК (рис. 3.1; рис. 3.2, рис. 3.3).

На анодной ветви каждой из вольтамперограмм, полученных в отсутствии АК, можно выделить три характерные области. В первой протекают процессы образования и ионизации адсорбированного атомарного водорода, во второй происходит заряжение двойного тогда как электрического слоя. В области III на поверхности электрода сначала ад-атомов кислорода, а при достижении осуществляется адсорбция достаточно высоких анодных потенциалов начинается выделение молекулярного кислорода, что проявляется в резком увеличении тока.

Введение добавки аминокислоты приводит к заметному росту тока на анодной ветви каждой циклограммы уже в области заряжения ДЭС и появлению двух максимумов. При использовании щелочного раствора максимумы фиксируются при потенциалах 0,14 В и 0,77 В; в растворе серной кислоты первый максимум регистрируется при потенциале 0,73В, а второй, не четко выраженный, - в области потенциалов 1,00 - 1,35 В; наконец в буферном растворе появляется также два максимума, но при потенциалах Логично предположить, что если первые анодные 0,53 В и 1,08 В. максимумы тока отвечают процессу электроокисления определенной ионной формы аминокислоты, вторые могут быть то связаны как с

электроокислением D,L-серина, так и образовавшихся ранее анодных продуктов.

Таблица 6. Значения потенциалов и амплитуд максимумов тока электроокисления, полученных на платинированной платине в растворах с разным значением pH при v=0,004 B/c и концентрации серина 0,05M.

	Первый анодн	ый максимум	Второй анодный максимум		
	E ^m , B	i ^m , B	E ^m , B	i ^m , B	
pH=13,0	$0,135 \pm 0,007$	7,97 ± 0,39	0,678 ± 0,033	$9,78 \pm 0,48$	
pH=5,7	$0,522 \pm 0,020$	$2,18 \pm 0,11$	$1,083 \pm 0,054$	$7,57 \pm 0,37$	
pH=1,2	$0,747 \pm 0,032$	$2,76 \pm 0,13$	1,000–1,350	7,91 ± 0,39	

Форма и амплитуда анодных максимумов тока, соответствующих электроокислению, зависит от от pH среды, т.е. от природы ионной формы D,L-серина. Так, максимумы электроокисления аниона серина лучше разрешены и имеют бо́льшую амплитуду, по сравнению с аналогичными при электропревращении катиона или цвиттер-иона. Данный факт, на качественном уровне можно объяснить различиями в степени заполнения поверхности Pt(Pt) электрода соответствующей ионной формой серина.



Рис. 3.1 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt) при скорости сканирования потенциала 0,004В/с в растворе 0,1М NaOH(1) и с добавкой 0,05М серина (2).



Рис. 3.2 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt) при скорости сканирования потенциала 0,004 В/с в растворе 0,05M H₂SO₄ (1) и с добавкой 0,05M серина (2).



Рис. 3.3 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt) при скорости сканирования потенциала 0,004 В/с в ацетатном буферном растворе 0,5M CH₃COONa + 0,05M CH₃COOH (1) и с добавкой 0,05M серина (2).

Чтобы подтвердить факт электроокисления серина в области потенциалов анодных максимумов тока, проведена серия кулонометрических измерений, дополненных аналитическим определением серина в растворах с различным значением pH (1,2; 5,7 и 13,0 соответственно). Кроме того, полагая, что выход по току процесса электроокисления любой ионной формы серина близок к 100 %, возможно оценить количество электронов, участвующих в анодном процессе.

Установлено, что максимумы тока на вольтамперограммах, полученных при всех значениях pH, действительно связаны с процессом электроокисления соответствующей ионной формы аминокислоты, а BT близок к 100 % при условии, что в анодной реакции участвует 2 электрона при окислении катиона и цвиттер-иона. Анодный процесс с участием аниона серина должен быть при этом трехэлектронным.

3.2 Установление природы продуктов процесса электроокисления серина на Pt(Pt) электроде

Провести in situ ИК-спектроскопию отражения, используя в качестве рабочего электрода платинированную платину, невозможно в принципе. Поэтому с целью уточнения природы продуктов электропревращения D,Lсерина при разных значениях рН ИК-спектры поглощения получены раствора серина после процесса его анодного окисления в течение длительного времени. Поскольку в качестве базового использовался спектр поглощения исходного водного раствора серина, то по относительному изменению характеристических интенсивности полос (или же по возникновению новых полос в спектре поглощения) можно судить об изменении количества электроактивного вещества и состава исследуемого раствора. Естественно, что, таким образом, возможно зафиксировать только устойчивые продукты, а не интермедиаты анодной реакции.

Оказалось, что в спектрах поглощения (рис. 3.4) наряду с полосами, характерными для протонированной или депротонированной карбоксильной группы ($v = 1415 \text{ см}^{-1}$), а также полос, характеристичных для аминогруппы катиона или цвиттер-иона серина ($v = 1615 \text{ см}^{-1}$) [42, 72, 73, 84, 85] присутствует характерный для гидрокси-кислот т.н. «кислотный бугор» в области 2700÷2500 см⁻¹. В аналогичном спектре поглощения раствора, полученном после электролиза, регистрируются полосы, отвечающие карбоксильной группе ($v = 1480 \text{ см}^{-1}$), колебанию С=О и С-О, но уже в карбоновой кислоте ($v = 1760 \text{ и } 1290 \text{ см}^{-1}$) [86, 87]



Рис. 3.4 ИК-спектры поглощения водного раствора D,L-серина до (1) и после электролиза (2-3) при потенциале второго анодного максимума и pH раствора 5,7 (1; 3) и 1,2 (2).

В то же время интенсивность полос, характеризующих аминокислоту, несколько уменьшаются, как и интенсивности полос, отвечающих валентным колебаниям CH₂-. Это может быть связано как с понижением концентрации аминокислоты в растворе, так и с уменьшением длины углеводородного радикала в образующемся продукте электроокисления серина. Кроме того, интенсивность полосы поглощения CO₂, регистрируемой в растворе, после

электроокисления несколько выше, чем в исходном растворе. Это значит, что CO_2 , скорее всего, является одним из продуктов окисления как катиона, так Аналогичные ИК - спектры, полученные для цвиттер-иона серина. И щелочного раствора серина, отличаются только тем, что полосы, отвечающие аминокислоте, примерно на 40см⁻¹ смещены в область больших частот, а в ИК-спектре раствора после электролиза, вместо полосы поглощения карбоксильной группы, регистрируется четко полоса поглощения карбоксилат-аниона, причем в карбоновой гидроксикислоте [88].

Согласно данным кулонометрии, в ходе электроокисления как катиона, так и цвиттер-иона серина участвует два электрона, а продукты электроокисления схожи. Поэтому на Pt(Pt) анодный процесс может быть представлен следующим образом:

- в кислой водной среде (pH=1.2):

$$\begin{array}{c} \text{OH-CH}_2 - \text{CH-COOH} \longrightarrow \begin{pmatrix} \text{OH-CH}_2 - \text{CH-COOH} \\ + & \text{NH}_3 \end{pmatrix}_{\text{adc}} \\ \\ \left(\begin{array}{c} \text{OH-CH}_2 - \text{CH-COOH} \\ + & \text{NH}_3 \end{array} \right)_{\text{adc}} + & \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + & \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\overline{\text{e}} \\ \\ & \text{H}_3 \end{pmatrix}_{\text{adc}} \end{array}$$

- в нейтральном водном растворе с pH= 5.7:

$$\begin{array}{c} \text{OH-CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \longrightarrow \begin{pmatrix} \text{OH-CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ + & & \\ & & \text{NH}_3 \end{pmatrix}_{\text{adc}} \end{array}$$

 $\begin{pmatrix} OH-CH_2-CH-COO^-\\ + & \\ NH_3 \end{pmatrix}_{adc}^+ H_2O \longrightarrow NH_3 + CH_3COOH + CO_2 + 2H^+ + 2\overline{e}$

В щелочном растворе в анодном процессе участвует уже три электрона. Поэтому резонно предположить, что в этом случае анодная реакция сопровождается дезаминированием и декарбоксилированием с образованием кето-соединения и его последующим доокислением гидрокси-ДО Перенос заряда, который, скорее всего, происходит карбоновой кислоты. адсорбции ходе аниона серина, не регистрируется в ходе уже В кулонометрических измерений, поскольку данная стадия не приводит к изменению концентрации электроактивного вещества:

$$OH-CH_{2}-CH-COO^{-} \longrightarrow \begin{pmatrix} OH-CH_{2}-CH-COO \\ | \\ NH_{2} \end{pmatrix}_{adc}^{+} = \begin{pmatrix} OH-CH_{2}-CH-COO \\ | \\ NH_{2} \end{pmatrix}_{adc}^{+} = \begin{pmatrix} OH-CH_{2}-CH-COO \\ | \\ OH-CH_{2}-CH-COO \\ | \\ NH_{2} \end{pmatrix}_{adc}^{+} = OH-CH_{2}-CH-O^{-} + CO_{2} + NH_{3} + 2H_{2}O + 3\overline{e}$$

Согласно [89-91], в процессе электроокисления серина может образовываться глицин. В таком случае, однако, потенциал второго анодного максимума при окислении Ser должен совпадать с анодным электроокисления Gly потенциалом В тех же условиях, что не подтверждается экспериментально [26]. Кроме того, общее количество электронов, участвующих в анодной реакции, должно быть больше четырех, что также противоречит как экспериментальным, так и литературным данным [35, 92]. Поэтому такой маршрут анодной реакции в дальнейшем нами не рассматривался.

3.3 Результаты линейной вольтамперометрии

Для установления кинетических закономерностей процесса электроокисления серина использовался метод линейной вольтамперометрии, причем применительно к гетерогенной Ox, Red – реакции, сопровождаемой недиссоциативной адсорбцией реагента или продукта. Основными экспериментально измеряемыми параметрами при этом являются потенциал E^m максимума вольтамперометрической i,E(t)кривой и плотность фарадеевского тока в максимуме i^m . Согласно общей теоретической модели [71], значения E^m и i^m должны быть чувствительны к изменению как скорости сканирования потенциала v, так и концентрации реагента. Необходимо, чтобы фиксируемый ток был преимущественно фарадеевским, а выход по току изучаемой реакции близок к 100%.

С помощью метода импедансной спектроскопии оценены токи, идущие на заряжение ДЭС в различных средах. Оказалось, что вне зависимости от pH фонового электролита, ток заряжения ДЭС не превышает 10% от фиксируемого на ВАГ, а, следовательно, наблюдаемые на вольтамперограммах токи можно отождествить с фарадеевскими.

Выявить диссоциативный или недиссоциативный характер адсорбции соответствующей ионной формы серина на Pt(Pt) возможно, используя метод бестоковой хронопотенциометрии.

Чтобы ответить на вопрос о природе факторов, влияющих на кинетику процесса переноса заряда, получена серия циклических вольтамперограмм в растворах серина с различными значениями рН и разных скоростях сканирования потенциала (рис. 3.5, рис. 3.6, рис. 3.7). Оказалось, что увеличение скорости сканирования потенциала приводит к росту значений i^m , при этом потенциалы анодных максимумов смещаются в положительном направлении.



Рис. 3.5 Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе 0,01M NaOH + 0,05M Ser при различных скоростях сканирования потенциала: (1) - 0,004, (2) - 0,01, (3) - 0,03 и (4) - 0,04B/c.



Рис. 3.6 Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе 0,05M $H_2SO_4 + 0,02M$ Ser при различных скоростях сканирования потенциала: (1) – 0,004; (2) – 0,01; (3) – 0,02; (4) – 0,03 и (5) – 0,04B/c.


Рис. 3.7 Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе 0,5M CH₃COONa + 0,05M CH₃COOH + 0,05M Ser при различных скоростях сканирования потенциала: (1) - 0,004; (2) - 0,01; (3) - 0,02 и (4) - 0,04B/c.

Методом вращающегося дискового электрода изучено влияние гидродинамического режима раствора на процесс электроокисления серина (рис. 3.8). Установлено, что положения и амплитуды анодных максимумов, полученных во всех трех средах, инвариантны к скорости вращения Pt-BДЭ. Такой результат наблюдается в широком интервале изменения скорости сканирования потенциала. Это означает, что процессы электроокисления всех ионных форм серина не лимитируются жидкофазной диффузией исходных веществ или продуктов реакции, а появление анодных максимумов тока на вольтамперограмме характеризует специфику их адсорбционного накопления на поверхности платинового электрода.



Рис. 3.8. Зависимость тока в первом (1) и втором (2) максимуме вольтамперограммы от скорости вращения дискового электрода в растворе: a) 0,1M NaOH + 0,03M Ser;

6) $0,05M H_2SO_4 + 0,05M Ser;$

B) 0,5M CH₃COONa + 0,05M CH₃COOH + 0,02M Ser;

Для дальнейшего анализа полученных данных выбраны:

— В щелочной среде: первый и второй максимумы тока, т.к. условия их появления удовлетворяют теории метода ЛВА, а сами максимумы хорошо выражены на вольтамперограмме;

— В кислом и буферном растворах: первые максимумы тока, поскольку второй пик на ВАГ выражен не четко и значения Е^m и *i^m* определить трудно. Кроме того, второй пик в растворе, содержащем цвиттер-ионы, с увеличением скорости сканирования потенциала принимает форму «плато», и потому корректно определить его положение и амплитуду не представляется возможным.

Полученные данные перестроены в координатах i^m – v. Соответствующие зависимости оказались линейными (рис. 3.9), что по теории метода ЛВА соответствует лимитирующей стадии переноса заряда, которая осложнена адсорбцией. Однако для щелочного раствора данная зависимость не экстраполируется в начало координат, что может быть связанно с вкладом в общую скорость анодной реакции (наряду со стадией переноса заряда) других стадий, например предшествующая химическая реакция.



Рис. 3.9 Зависимость плотности тока в первом $(1, 2 \ u \ 3)$ и втором (4) максимуме электроокисления от скорости сканирования потенциала в растворе с pH = 1,2 (1); pH = 5,7 (2) и pH = 13,0 (1 и 4).

Линеаризация зависимости i^m – v свойственна и для обратимого и для кинетически необратимого электродного процесса, поэтому, чтобы сделать вывод о механизме реакции необходимо оценить влияние v на E^m.

Известно [72, 73, 93, 94], что сам факт изменения потенциалов максимумов на вольтамперограмме ПО мере изменения скорости сканирования указывает на то, что стадия переноса заряда является необратимой. Оказалось, что зависимости E^m - lgv (рис. 3.10) линейны для всех анализируемых максимумов тока. Однако, если значение параметра $dE^{\rm m}/d \log v$ для первого максимума электроокисления как аниона, так и катиона серина составляет 0,160 $\pm 0,020$ 0.120 ± 0.010 И В соответственно, то для анодного процесса с участием цвиттер-иона его величина близка к 0,085 ± 0,009 В. В предположении, что коэффициент переноса заряда равен 0.5, величина данного параметра свидетельствует о том, что скорость анодного окисления цвиттер-ионной формы серина определяется переносом второго электрона.



Рис. 3.10 Зависимость потенциалов максимумов электроокисления серина от скорости сканирования потенциала: (1,4) - pH = 13,0; (2) - pH = 5.7; (3) - pH = 1,2.

Показательны данные о характере влияния концентрации аминокислоты на значение тока в максимуме вольтамперограммы. В частности, получены серии циклических вольтамперограмм в растворах серина с определенным значением pH, но с различной концентрацией аминокислоты (0,002 – 0,05 М), причем при постоянной скорости сканирования потенциала, равной 0,004 В/с (рис. 3.11, 3.12 и 3.13).



Рис. 3.11 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt) в растворе 0,1М NaOH при концентрациях серина: 0,002(1); 0,005(2); 0,01(3); 0,03(4); 0,04(5) и 0,05М (6).



Рис. 3.12 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt) в растворе 0,05M H₂SO₄ при концентрациях серина: 0,002(1); 0,005(2); 0,01(3); 0,03(4) и 0,05M(5).



Рис. 3.13 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt) буферном растворе 0,5M CH₃COONa 0.05M CH₃COOH +В при концентрациях серина: 0,002(1); 0,005(2); 0,01(3); 0,02 (4); 0,03(5); 0,04(6) и 0,05М(7).

Оказалось, что вне зависимости от pH, с ростом концентрации серина наблюдается увеличение тока на анодной ветви вольтамперограммы, облагораживание потенциалов анодных максимумов, а также уменьшение амплитуды катодного пика десорбции кислорода, что отвечает накоплению продуктов анодной реакции на поверхности платины.

Зависимости lgi^m - lgc_{Ser} (рис. 3.14) оказались линейны, причем для обоих анализируемых максимумов тока. Характерно, что значения наклонов данных зависимостей равные $d \lg i^m / d \lg C_{Ser}$ оказались заметно меньше единицы, как для первого, так и второго максимумов скорости электроокисления (табл. 7). Согласно теории электрохимической кинетики

[93-95], величина указанного наклона $d \lg i^m / d \lg C_{Ser}$ отвечает порядку реакции по компоненту. Таким образом, можно предположить процессы электроокисления всех ионных форм серина являются многостадийными и осуществляются из адсорбированного состояния. При этом, поскольку кинетический порядок процесса анодной деструкции исследуемых ионных форм положителен, доминирующей адсорбционной формой является именно Red – форма, т.е. собственно определенная ионная форма серина – в случае первого анодного максимума, и соответствующий промежуточный продукт электроокисления - в случае второго анодного максимума. Помимо этого, полученные данные указывают на то, что осложняющее влияние адсорбции конечных продуктов электроокисления серина на кинетику платинированном платиновом электроде фактически процесса на отсутствует, а значит их поверхностная концентрация, скорее всего, достаточно мала.

Таблица 7. Значения наклонов линейных *lgi^m*, *lgc_{Ser}* - зависимостей при разных значениях pH.

рН	Параметр $d \lg i^m / d \lg C_{Ser}$		
	Первый максимум	Второй максимум	
13,0	0,09±0,01	0,16±0,02	
5,7	0,38±0,02	0,40±0,03	
1,2	0,11±0,01	0,14±0,02	



Рис. 3.14 Зависимость тока в максимуме электроокисления от концентрации серина при рН 5,7 (1); 1,2 (2); 13,0 (3): а) первые анодные максимумы б) вторые анодные максимумы.

Зависимости потенциала в максимуме скорости электроокисления (E^m) от концентрации аминокислоты также оказались линейными (рис. 3.15). Принципиально, что уже сам факт изменения E^m с концентрацией электроактивного реагента указывает на неленгмюровский характер его адсорбции [3]. Кроме того, смещение потенциала максимума при изменении концентрации еще раз подтверждает высказанное ранее предположение о необратимости процесса электроокисления серина.

Таблица 8. Значения наклонов линейных E^m , lgc_{Ser} - зависимостей при разных pH.

	Наклон зависимости E ^m -lgc _{Ser}		
pН	Первый максимум	Второй максимум	
13,0	0,133±0,020	0,042±0,006	
5,7	0,040±0,010	0,181±0,020	
1,2	0,068±0,010	0,047±0,008	



Рис. 3.15 Зависимости потенциала первого (а) и второго (б) анодного максимума электроокисления от логарифма концентрации аминокислоты: (1) pH = 13,0; (2) pH = 5,7; (3) pH = 1,2.

ГЛАВА 4. РОЛЬ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ В КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ АНИОНА СЕРИНА

4.1 Определение области электрохимической активности серина

Наряду с изменением кислотности водного раствора, определенное влияние на скорость электроокисления серина оказывает микро- и наноструктурное состояние поверхности платины. Подобное влияние может быть связано с изменением энергии адсорбции реагентов, продуктов или интермедиатов. Кроме того, может меняться характер процесса адсорбции (диссоциативная, сопровождающаяся димеризацией и т.д.), а также скорость стадии разряда-ионизации, главным образом - через изменение строения двойного электрического слоя.

В понятие структурного фактора обычно включают [96] размер единичного кристаллита, ориентацию отдельных граней монокристалла, выходящих на поверхность электрода, а также наличие на ней точечных и линейных структурных дефектов. Факт изменения скорости электрокаталитического процесса, а, кроме того, - и природы анодных кристаллографической продуктов, при изменении ориентации монокристаллической поверхности Pt электрода, рассмотрен в [24, 32-37]. Резонно полагать, что к аналогичному эффекту может привести замена поликристаллического Pt электрода с относительно гладкой поверхностью на Pt(Pt) электрод, поверхность которого высокоразвита.

На первом этапе следует установить, влияет ли различие в структурноморфологическом состоянии поверхности Pt и Pt(Pt) электродов, прежде всего, проявляющееся в степени развития поверхности, на границы области потенциалов электроокисления аниона серина.

Для нахождения границ области электрохимической активности аниона серина на Pt и Pt(Pt) электродах получены циклические вольтамперограммы

как в фоновом 0,1М растворе NaOH, так и в том же растворе, но с добавкой 0,05M Ser⁻ (рис. 4.1; рис. 4.2).



Рис.4.1 Циклические вольтамперограммы, полученные на Рt при скорости сканирования потенциала 0,020В/с в растворе 0,1М NaOH(1) и с добавкой 0,05М серина (2).



Рис.4.2 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt) при скорости сканирования потенциала 0,020В/с в растворе 0,1М NaOH(1) и с добавкой 0,05М серина (2).

Оказалось, что введение добавки аминокислоты приводит к заметному росту тока на анодной ветви каждой циклограммы уже в области заряжения ДЭС, а также появлению двух максимумов скорости электроокисления, причем как в случае Pt, так и Pt(Pt) электрода при E > 0.050 B. Изменение структурного состояния поверхности платины заметно влияет как на положение, так и амплитуду анодных максимумов.

Во-первых, максимумы электроокисления на вольтамперограмме, полученной платинированной более на платине, возникают при положительных потенциалах, что предположительно может свидетельствовать о различной природе образующихся при этом продуктов, либо об ином характере адсорбции аниона серина. Во-вторых, скорость процесса электроокисления серина на развитой поверхности, даже с учетом фактора её шероховатости, в несколько раз выше аналогичной величины для компактного Pt электрода (табл.9). Такая зависимость, на наш взгляд, может быть связана только с более высокой адсорбционной и (или) каталитической активностью поверхности Pt(Pt) электрода.

Таблица 9. Значения потенциалов и амплитуд максимумов тока электроокисления, полученных на гладкой и платинированной платине при скорости сканирования потенциала 0,02 В/с и концентрации Ser⁻ 0,05 М.

	Первый анодный максимум		Второй анодный максимум	
	E_1^{m}, B	<i>i</i> ₁ ^m , мкА/см ²	E_2^m , B	i_2^{m} , MKA/CM ²
Pt	$0,120 \pm 0,006$	5,4±0,5	$0,720 \pm 0,025$	6,5±0,3
Pt(Pt)	$0,212 \pm 0,011$	14,0±0,8	0,911 ±0,040	17,4±0,7

Чтобы подтвердить факт электроокисления аминокислоты на Pt в области анодных максимумов тока на ВАГ, как и ранее, проведена серия кулонометрических измерений, дополненных аналитическим определением растворах, полученных после серина в проведения электролиза на платиновом электроде при различных компактном потенциалах. Количественное определение серина проводили фотометрически, аналогично п.3.1.

Оказалось, что выходы по току близки к 100%, но лишь, если полагать, что в процессе электроокисления аниона серина на Pt(Pt) участвует три электрона (п.3.1), и четыре – для анодного процесса, протекающего на гладком платиновом электроде.

4.2. Установление продуктов процесса электроокисления аниона серина на гладком платиновом электроде

Для определения природы продуктов анодного окисления исследуемой аминокислоты на гладком платиновом электроде получены in situ ИКспектры отражения в широкой области потенциалов. Интерпретация таких спектров основана на установлении различий между ними и спектрами анализируемого вещества, причем в собственной фазе и объеме раствора. Поэтому предварительно получены спектры поглощения кристаллического серина (рис. 4.3), а также его водного раствора с рН = 13,0. В спектре поглощения кристаллической аминокислоты выделяются полосы, характерные для АК (1500 и 1633 см⁻¹) [86], а также серия полос поглощения, связанных с деформационными колебаниями метильных групп. Полоса поглощения, отвечающая симметричным валентным колебаниям карбоксильной группы, регистрируется при 1410см⁻¹.



Рис. 4.3 Спектр поглощения кристаллического серина.

Независимо от концентрации определяемого вещества, спектры поглощения водных растворов АК мало отличаются от аналогичных, снятых для твердого вещества.

Рассмотрим более подробно изменения в спектрах отражения с потенциалом.



Рис.4.4 ИК-спектры отражения, полученные на Pt электроде в 0,1M NaOH + 0,05M Ser⁻ при различных потенциалах.

До тех пор, пока потенциал электрода не достигает -0,05 В (начало электроокисления Ser), в ИК-спектрах фиксируются полосы поглощения воды (v=1600 см⁻¹), депротонированной карбоксильной группы cm^{-1}). 1420 (v a также полосы, характеристичные для моноаминокарбоновых кислот ($\nu = 1480$ и 1620 см⁻¹) [41, 42, 86, 87, 97]. Кроме того, в спектре отражения, как и ранее в спектре поглощения водного

раствора серина (п.3.2.), присутствует характерный для гидрокси-кислот т.н. «кислотный бугор» с максимумом 2600 см⁻¹. Однако, начиная с области потенциалов первого анодного максимума, в ИК-спектре появляется полоса С=О группы в кето-соединениях (v = 1715 см⁻¹). Такая полоса при достижении потенциала второго анодного максимума смещается на 20÷30 см⁻¹ в сторону больших частот, что отвечает С=О группе, но уже в альдегидах. О наличии альдегида на поверхности платины свидетельствует и «обертон» при v = 3450 см⁻¹. В этой же области потенциалов, кроме того, несколько увеличивается интенсивность полосы, связанной с наличием СО₂ $(v = 2360 \text{ см}^{-1})$ на поверхности электрода. Дальнейший рост анодного потенциала приводит к тому, что полосы, характерные для кето-группы и альдегида исчезают, а в спектре регистрируются полосы, отвечающие карбоновой гидроксикислоте, (уОН при v = 940 и 2870 см⁻¹). Полоса поглощения карбоксильной группы смещается ~ на 40 см⁻¹ в область более низких частот [41, 86, 87, 97], а интенсивность полосы, отвечающей СО₂, перестает меняться.

На основании данных ИК-спектроскопии, а также результатов кулонометрического анализа, предполагаемую схему процесса электроокисления аниона серина на Pt электроде можно представить следующим образом:

$$\begin{pmatrix} OH-CH_2-CH-COO^-\\ I\\ NH_2 \end{pmatrix}_{adc} + OH^- \longrightarrow \begin{pmatrix} OH-CH_2-C-COOH\\ II\\ O \end{pmatrix}_{adc} + NH_3 + 2\overline{e} \qquad (2)$$

$$\begin{pmatrix} OH-CH_2-C-COOH \\ 0 \\ O \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ agc \end{pmatrix}_{agc} \longrightarrow \begin{pmatrix} OH-CH_2-C-H \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ agc \\ 0 \\ agc \\ dgc \\ dgc$$

$$\begin{pmatrix} OH-CH_2-C-H\\ 0\\ O \end{pmatrix}_{adc} + 3 OH^- \longrightarrow \begin{pmatrix} OH-CH_2-C-O\\ 0\\ 0 \end{pmatrix} + 2H_2O + 2\overline{e} \qquad (4)$$

Вероятная схема процесса электроокисления аниона серина на Pt(Pt) может быть представлена так:

$$\begin{array}{cccc} \text{OH-CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COO}^- & \longrightarrow & \begin{pmatrix} \text{OH-CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COO} \\ & & & \\ & & & \text{NH}_2 \end{pmatrix}_{a,dc} & + \overline{e} \end{array}$$
(5)

$$\begin{pmatrix} OH-CH_2-CH-COO \\ | \\ NH_2 \end{pmatrix}_{adc} + 2OH \xrightarrow{-} \begin{pmatrix} OH-CH_2-C \\ | \\ O \end{pmatrix}_{adc} + CO_2 + NH_3 + H_2O + 2\overline{e} \quad (6)$$

$$\begin{pmatrix} OH-CH_2-C-\\ & ||\\ & O \end{pmatrix}_{adc} + 2OH^- \longrightarrow \qquad \begin{array}{c} OH-CH_2-C-O^-\\ & ||\\ & O \end{pmatrix} + H_2O + \overline{e} \qquad (7)$$

Не смотря на одинаковый продукт электроокисления, различие значений потенциалов максимумов на наш взгляд, может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, на Pt(Pt) электроде адсорбция аниона серина, скорее всего, сопровождается переносом заряда. Кроме того, в отличие от гладкой Pt, стадии декарбоксилирования и дезаминирования на электроде с развитой поверхностью осуществляется одновременно. Наконец, образование продукта анодной реакции происходит, в случае Pt(Pt), из адсорбированного фрагмента кето-соединения, тогда как на гладкой платине данный процесс скорее сопровождается последовательным неокислительным образованием ИЗ кето-соединения альдегида, затем аниона а соответствующей гидрокискислоты.

4.3 Результаты линейной вольтамперометрии

Изучение роли структуры поверхности платинового электрода на процессы электроокисления аниона серина проводили, аналогично гл.3, методом линейной вольтамперометрии.

На первом этапе оценивали влияние гидродинамического режима раствора на процесс электроокисления аниона серина с помощью вращающегося дискового электрода (рис. 4.5).

Установлено, что положения и амплитуды анодных максимумов, полученных как на гладком платиновом, так и на платинированном

платиновом электроде, для обоих максимумов тока инвариантны к скорости вращения дисковых платинированного и не платинированного Pt электрода. Такой результат означает, что процессы электроокисления аниона серина как на Pt, так и на Pt(Pt) имеют не диффузионную природу.



Рис. 4.5 Зависимость тока в первом (1) и втором (2) максимумах электроокисления от скорости вращения дискового электрода в растворе 0,1M NaOH + 0,05M Ser на гладкой (а) и платинированной платине (б).

Для ответа на вопрос о природе факторов, влияющих на кинетику процесса переноса заряда, получена серия циклических вольтамперограмм в растворах серина на Pt и Pt(Pt) электродах, причем при разных скоростях сканирования потенциала (рис. 4.6 и 4.7).

Оказалось, что для обоих электродов увеличение скорости сканирования потенциала приводит к росту значений плотности тока в максимуме и смещению потенциалов максимумов в сторону более положительных значений.



Рис. 4.6 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt в растворе 0,1M NaOH + 0.05M Ser при различных скоростях сканирования потенциала: (1) – 0,004; (2) – 0,01; (3) – 0,02; (4) – 0,04 и (5) – 0,08B/с.



Рис. 4.7 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt) в растворе 0,1M NaOH + 0,05M Ser при различных скоростях сканирования потенциала: (1) - 0,004; (2) - 0,01; (3) - 0,03 и (4) - 0,04B/c.

Полученные данные перестроены в координатах i^m – v. Данные зависимости оказались линейными (рис. 4.8), что по теории метода ЛВА соответствует лимитирующей стадии переноса заряда, которая осложнена адсорбцией. Вполне вероятно, что в области потенциалов как первого, так и второго максимума совместно адсорбируется исходное электроактивное вещество, интермедиат(ы) и продукт(ы) реакции. Однако, в отличие от компактного платинового, для Pt(Pt) электрода данная зависимость уже не экстраполируется в начало координат. Последнее может быть связанно с вкладом в общую скорость анодной реакции (наряду со стадией переноса заряда) других стадий, в частности - диссоциативного распада аниона в процессе его хемоадсорбции. Поскольку линейность i^m – v зависимости сохраняется как для обратимых, так и необратимо протекающих процессов, то, ориентируясь только на сам факт линеаризации в указанных координатах,

сделать вывод в пользу одного из механизмов электроокисления невозможно. Поэтому проанализируем влияние скорости сканирования потенциала на положение анодных максимумов тока.



Рис. 4.8 Зависимость плотности тока в максимуме электроокисления от скорости сканирования потенциала: (1) и (3) первые максимумы; (2) и (4) вторые максимумы

Установлено, что изменение скорости сканирования приводит к изменению потенциала максимумов для обоих электродов, а E^m , lgv зависимости линейны (рис.4.9). Однако, если значение параметра $dE^m/d \lg v$ для обоих максимумов в случае платинированного платинового электрода составляет 0,121 ± 0,020 В, то для гладкой платины соответствующая величина близка к 0,050 ± 0,007 В. Принимая, что в обоих случаях коэффициент переноса заряда близок к 0.5, величина наклона, согласно [49], свидетельствует о том, что скорость необратимо протекающего процесса электроокисления серина на гладкой платине определяется стадией «отрыва» второго электрона в представленных выше реакциях (2) и (3) соответственно. Однако на платинированной платине скорость анодного процесса, (см. реакции (5)- (7) п. 4.2), определяется уже переходом первого электрона.



Рис. 4.9 Зависимости потенциалов максимумов электроокисления серина от скорости сканирования потенциала на гладкой (1,3) и платинированной платине (2,4).

Наконец, третий диагностический критерий теории ЛВА [26, 99] также подтверждает предположение о природе лимитирующей стадии. Так, зависимости $E^m - lgi^m$ линейны для обоих электродов, а величины наклонов данных зависимостей близки к 0,059 В - для гладкого платинового электрода, и к 0,120 В - для платинированного (рис. 4.10).



Рис. 4.10 Зависимости потенциалов максимумов электроокисления серина от плотности тока в максимуме электроокисления на гладкой (1,3) и платинированной платине (2,4).

На положение и амплитуду анодных максимумов электроокисления серина помимо скорости сканирования потенциала, оказывает влияние также изменение концентрации электроактивного вещества фонового И электролита. В соответствии с диагностическими критериями метода линейной вольтамперометрии, для процесса, осложненного адсорбцией или же соадсорбцией реагентов [26, 49], по мере изменения концентрации участников реакции, амплитуда максимума электроокисления на вольтамперограмме должна изменяться, причем вне зависимости от степени обратимости электрохимической адсорбционных стадии И модели взаимодействий. По данным о влиянии концентрации аминокислоты на максимума электроокисления потенциал можно сделать вывод 0 доминирующей адсорбционной форме – Ох или Red, а также о характере адсорбционного накопления.



Рис. 4.11 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt в растворе 0,05M Ser с различной концентрацией NaOH: 0,05(1); 0,1(2); 0,5(3) и 1,0 M(4).

Изменение концентрации фонового электролита по-разному проявляется В амплитуде анодных максимумов при фиксированной концентрации аниона серина 1 . Так, по мере увеличения концентрации ОН $^{-}$ потенциалы обоих максимумов электроокисления смещаются в область более отрицательных значений. Однако если амплитуда первого анодного максимума увеличивается с ростом рН раствора, то второго – уменьшается (рис. 4.11). Подобный результат свидетельствует, что гидроксид-ионы не только принимают непосредственное участие в процессе электроокисления, но и влияют на адсорбционную активность образующихся продуктов. Кроме того, уже сам факт смещения потенциала максимума при изменении

¹⁾ Отметим, что изменение pH раствора не влияет на доминирующую ионную форму серина в растворе.

концентрации участников анодного процесса означает, что их адсорбция носит неленгмюровский характер. В области потенциалов первого анодного максимума, согласно критериальным соотношениям метода ЛВА [26, 95, 99], повышенную адсорбционную активность проявляет собственно анион серина. Напротив, рост концентрации ОН⁻ионов в области потенциалов второго максимума электроокисления приводит к уменьшению поверхностной активности как самого аниона серина, так и продуктов его окисления. На наш взгляд, именно в таком случае значение потенциала максимума разблагораживается с одновременным снижением его амплитуды.

Зависимости lgi^m - lgc_{OH} , полученные на гладком платиновом электроде, линейны (рис. 4.12), причем с наклонами 0,030 ± 0,006 - для первого и -0,070 ± 0,010- для второго максимума.



Рис. 4.12 Зависимость тока в первом (1) и втором (2) максимуме электроокисления от концентрации ОН⁻, полученная на гладком Pt электроде.

Величины наклонов, которые существенно меньше единицы, свидетельствуют об участии в процессе электроокисления именно адсорбированного вещества. Для обоих электродов, с ростом концентрации аниона серина и при постоянном значении pH, амплитуда тока на анодной ветви соответствующей вольтамперограммы увеличивается, а потенциалы максимумов становятся более положительными (рис. 4.13 и 4.14).



Рис. 4.13 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt в растворе 0,1М NaOH при различных концентрациях серина: 0,005(1); 0,01(2); 0,02(3); 0,03(4); 0,1(5) и 0,15М(6).



Рис. 4.14 Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt) в растворе 0,1М NaOH при различных концентрациях серина: 0,002(1); 0,005(2); 0,01(3); 0,03(4) и 0,05M(5).

Зависимости lgi^m - lgc_{Ser} (рис.4.15) линейны для всех анализируемых максимумов. Значения наклонов данных зависимостей для первого и второго максимумов на Pt электроде составляют $0,18\pm0,02$ и $0,28\pm0,03$, тогда как для Pt(Pt) электрода - $0,21\pm0,03$ и $0,32\pm0,04$ соответственно. Согласно теории [72, 73, 93, 94], полученные результаты электрохимической кинетики означают, что с ростом концентрации аниона серина адсорбционная активность продуктов его окисления также увеличивается. Кроме того, электроокисления процесс аниона серина как на гладком, так И платинированном платиновом электроде действительно осуществляется из адсорбированного состояния, причем сам процесс является кинетически необратимым, как и предполагалось выше. Одновременно полученные данные указывают, что осложняющее влияние адсорбции продуктов электроокисления Ser⁻ на кинетику процесса как на Pt(Pt), так и Pt электроде

фактически отсутствует, а значит поверхностная концентрация таких продуктов, скорее всего, мала.



Рис. 4.15 Зависимость тока в максимуме электроокисления серина от концентрации на Pt (1) и Pt(Pt) (2): а) первые анодные максимумы б) вторые анодные максимумы.

Зависимости потенциала электроокисления от концентрации аминокислоты также оказались линейными (рис. 4.16).



Рис. 4.16 Зависимости потенциала первого (1) и второго (2) максимума электроокисления серина от его концентрации, полученные на Pt (a), Pt(Pt) электроде (б).

Уже сам факт изменения потенциала максимума при изменении концентрации электроактивного вещества свидетельствует о необратимости процесса электроокисления, а также указывает на неленгмюровский характер адсорбции хотя бы одного из реагентов [26], как и предполагалось выше. Значения наклонов $dE^m/d(lgc_{Ser})$ данных зависимостей (табл. 10), согласно [26], свидетельствуют, что процесс электроокисления серина (в исследуемой области концентраций и постоянном значении pH среды) на компактной платине лимитируется двухэлектронной электрохимической стадией, а на Pt(Pt) электроде – лимитирующая стадия уже одноэлектронная.

Электрод	Параметр $dE^m/d(lgc_{Ser})$, В		
	Первый максимум	Второй максимум	
Pt(Pt)	0,133±0,020	0,042±0,025	
Pt	0,054±0,018	0,032±0,020	

Таблица 10. Наклоны линейных E^m , lgc_{Ser} - зависимостей при разных pH.

Обобщая полученные результаты, можно заключить:

 анион серина проявляет достаточно заметную электрохимическую активность, как на компактном, так и структурно-разупорядоченном платиновом электроде. Развитие поверхности платины (при переходе от Pt к Pt(Pt) электроду) приводит к изменению значений потенциалов анодных максимумов и скорости электроокисления, причем в расчете на истинную площадь электродной поверхности;

- лимитирующей стадией процесса электроокисления аниона серина в обоих случаях является перенос заряда. При этом окислению подвергаются адсорбированные частицы, а сам анодный процесс кинетически необратим. Однако если скорость анодного процесса на компактной платине определяется отрывом второго электрона, то на платинированной – медленной является уже первая одноэлектронная стадия.

- в зависимости от концентрации аминокислоты и ОН⁻-ионов в растворе, преобладающей адсорбционной формой могут быть как ионы серина, так и продукты его окисления.

ГЛАВА 5. АДСОРБЦИЯ АНИОНА СЕРИНА НА ГЛАДКОЙ И ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

5.1. Установление характера адсорбции серина на Pt(Pt) электроде методом бестоковой хронопотенциометрии

Деструкция органических молекул при адсорбции на платине, как правило, сопровождается образованием адсорбированного атомарного или молекулярного водорода [77]. Однако, сам по себе, факт появления адсорбированного водорода на электроде не может служить однозначным доказательством протекания реакции дегидрогенизации. При адсорбции на поверхности частица органического вещества металлического электрода может окисляться путём непосредственной передачи электрона электроду, минуя стадию предварительной дегидрогенизации. Если при этом электрод отключён от внешней цепи, а, кроме того, в среде отсутствуют окислительно-восстановительные другие системы, то потенциал электрода по мере окисления адсорбата начнёт сдвигаться в отрицательную сторону [97]. Важно, что как только достигается значение потенциала начала адсорбции водорода, последний появляется на электроде в результате разряда ионов водорода, а при больших рН молекул воды. Появление адсорбированного водорода является при этом вторичным явлением, обусловленным сдвигом потенциала.

Следовательно, для установления диссоциативного (или недиссоциативного) характера адсорбции, необходимо выбрать такие условия опыта (потенциал электрода, pH среды), при которых процесс электроокисления исследуемого вещества не протекает. Поэтому в данной работе эксперимент выполнен по схеме, представленной на рис.2.3. Добавка серина вводилась в раствор при отключении внешней поляризации, а потому его электроокисление было исключено. Характер изменения бестокового потенциала электрода во времени, после ввода серина, отражен на рис 5.1.



Рис. 5.1 Изменение бестокового потенциала Рt электрода во времени: (1) – фоновый раствор 0,1М NaOH, (2) – 0,1М NaOH + 0,05M Ser.

В растворе фонового электролита в системе Pt(Pt), $H_2|OH^- \parallel Cl^-| AgCl, Ag, Pt$ используя схему предобработки, представленную в п.2.3, реализуется квазиравновесный водородный электрод, о чем свидетельствует линейность зависимости потенциала от рН (рис. 5.2.). Наклон данной зависимости $-0,061 \pm 0,005$ В, что в пределах погрешности совпадает в составляет величиной неристовского наклона [71]. Введение добавки аминокислоты приводит к смещению потенциала в область более положительных значений, однако линейность зависимости Е – рН и ее наклон сохраняется практически добавка неизменным. Иными словами, аминокислоты не нарушает равновесия, скорее всего, электродного a, слегка изменяет степень заполнения поверхности платины ад-атомами водорода.



Рис. 5.2. Изменение бестокового потенциала Pt(Pt) электрода в растворе 0,1М NaOH (1), а также с добавкой серина 0,1М NaOH + 0,05M Ser (2), по мере изменения pH среды.

Полученные данные, согласно теории метода [97], позволяют сделать вывод, что адсорбция серина не сопровождается деструкцией с образованием дополнительного атомарного водорода. В то же время нельзя полностью исключить возможность диссоциативной хемосорбции аниона аминокислоты с образованием более крупных, чем H, молекулярных фрагментов.

5.2. Адсорбция аниона серина на платине

Изучение процесса адсорбции аниона серина на платине проводили методом снятия кривых заряжения (раздел 2.4). Значение потенциала адсорбции Е_{адс} выбирали по данным линейной вольтамперометрии (разделы 3.1 и 4.1); критерием служило отсутствие фарадеевских процессов окисления/восстановления аниона аминокислоты. Таким образом, для гладкого и платинированного платинового электродов выбраны значения

 E_{aac} = -0,05В и -0,10В соответственно. Чтобы исключить возможное искажение результатов, связанное с диффузионным подводом аминокислоты из объема раствора к электроду в ходе процесса электроокисления, для количественной оценки степени заполнения и установления кинетики адсорбции аниона серина использовали метод электроокисления в адсорбционном слое [100-102].

Типичный вид кривых заряжения, полученных на гладком и платинированном платиновом электроде в щелочном растворе представлен на рис. 5.3.

На них, как и на анодной ветви соответствующей циклограммы, в отсутствии добавки серина выявляются три характерные области потенциалов: I – ионизации атомарного водорода; II – двойнослойная; III – адсорбции атомарного кислорода. Введение добавки аминокислоты приводит к изменению общего вида E,t-зависимости. Так, начиная с потенциала ~ 0,20 B, на кривой заряжения в растворе, содержащем Ser, возникает характерный отвечающий протеканию ИЗЛОМ, дополнительного фарадеевского заряда, обусловленного процессом анодного окисления аниона аминокислоты. При потенциале ~ 0,75 В все *E*,*t*-кривые совпадают, что свидетельствует о полном окислении органического вещества до продуктов, практически не адсорбирующихся на электроде. Отметим, что с ростом содержания Ser, а также продолжительности его адсорбционного заряд, соответствующий образованию монослоя атомарного накопления, водорода, закономерно снижается, из-за возрастания степени заполнения поверхности электрода серином.

Значение степени заполнения поверхности платины аминокислотой рассчитывали по формуле (2.1). Полученные таким образом кинетические изотермы адсорбции аниона серина на Pt и Pt(Pt) электродах, перестроенные в полулогарифмических координатах, представлены на рис.5.4.

108


Рис. 5.3 Кривые заряжения, полученные на гладком (а) и платинированном платиновом электроде (б) при $i = 0.5 \text{мA/cm}^2$ в растворе 0.1M NaOH (1), а также с добавкой Ser (2-4) после предварительной выдержки потенциала при E_{adc} в течении заданного времени t_{ads} .



Рис. 5.4 Кинетические изотермы адсорбции аниона серина на гладком (а) и платинированном платиновом электроде (б), полученные в растворе 0,01M NaOH + Ser.

На кинетических изотермах адсорбции Ser на Pt(Pt) фактически отсутствует индукционный период, а увеличение концентрации аминокислоты в растворе приводит к увеличению степени заполнения поверхности. В то же время, в случае адсорбции Ser на гладкой платине при $c_{\text{Ser}} \le 0.01$ М, на кинетических изотермах адсорбции возникает характерный индукционный период, продолжительность которого, как И время достижения стационарного заполнения поверхности электрода, уменьшается с ростом концентрации аминокислоты. Следует заметить, что при одной и объемной концентрации Ser значения степени той же заполнения поверхности для гладкого Pt электрода выше, чем для платинированного. Последнее, скорее всего, связано с тем, что более развитая поверхность Pt(Pt) характеризуется также и большей энергетической неоднородностью. В области средних заполнений на обеих Θ_{ser} , lgt_{adc} - зависимостях удается выделить достаточно протяженные линейные участки, наклон которых практически не зависит от объемной концентрации серина, составляя 0,29 для гладкого платинового электрода и 0,15 – для платинированного.

На следующем этапе, путем сопоставления экспериментально полученных стационарных, а также кинетических изотерм с имеющейся базой теоретически найденных [103], устанавливали тип изотермы, наилучшим образом описывающей процесс адсорбции серина.

Обработку данных проводили В два этапа. Ha первом _ экспериментальные $\Theta_{\text{Ser}}, c_{\text{Ser}}$ -зависимости перестраивали В полулогарифмических двойных логарифмических координатах, И соответствующих базе основных изотерм одноцентровой адсорбции (рис. 5.5) и 5.6) [26].

111



Рис. 5.5 Концентрационные изотермы адсорбции серина представленные в полулогарифмических, либо двойных логарифмических координатах полученные на гладком платиновом электроде:

а) изотерма Лэнгмюра; б) изотерма Фрумкина; в) изотерма Фольмера;г) изотерма Темкина; д) вириальная изотерма.



Рис. 5.6 Концентрационные изотермы адсорбции серина представленные в полулогарифмических, либо двойных логарифмических координатах, полученные на платинированном платиновом электрода:

а) изотерма Лэнгмюра; б) изотерма Фрумкина; в) изотерма Фольмера;г) изотерма Темкина; д) вириальная изотерма.

Анализ показал, что в данных координатах большее число использованных изотерм может быть привлечено для описания исследуемого адсорбционного процесса. Действительно, в соответствующих критериальных координатах экспериментальные стационарные изотермы оказываются линейными, причем с достаточно высокими коэффициентами корреляции (табл.11).

Таблица 11. Коэффициенты корреляции линейных участков стационарных изотерм.

	Коэффициент корреляции				
	Изотерма	Изотерма	Изотерма	Изотерма	Вириальная
	Лэнгмюра	Фрумкина	Фольмера	Темкина	изотерма
Pt	0,99	0,97	0,97	0,99	0,98
Pt(Pt)	0,98	0,93	0,97	0,97	0,96

В силу этого однозначный вывод о типе адсорбционной изотермы, а, следовательно, и характере адсорбции аниона Ser⁻ на платине, невозможен. $\Theta_{\text{Ser}}, c_{\text{Ser}}$ - кривая Поэтому обработки втором этапе опытная на (рис. 5.7 и 5.8), перестраивалась «прямых» координатах В T.H. индивидуальных для каждого типа изотермы, причем дополнительно учитывающих возможность, как диссоциации, так и димеризации адсорбата. При этом параметры, необходимые для такого перестроения (а именно значения f, a, получали из наклонов соответствующей изотермы, предварительно линеаризованной в логарифмических координатах.



Рис. 5.7 Концентрационные изотермы адсорбции серина представленные в «прямых» координатах без учета диссоциации и диммеризации адсорбата, полученные на гладком платиновом электроде:

а) изотерма Лэнгмюра; б) изотерма Фрумкина; в) изотерма Фольмера;г) изотерма Темкина; д) вириальная изотерма.



Рис. 5.8 Концентрационные изотермы адсорбции серина представленные в «прямых» координатах без учета диссоциации и диммеризации адсорбата, полученные на платинированном платиновом электроде:

а) изотерма Лэнгмюра; б) изотерма Фрумкина; в) изотерма Фольмера;г) изотерма Темкина; д) вириальная изотерма.

Оказалось, что адсорбция Ser⁻ на гладком Pt электроде в этом случае удовлетворительно описывается как простой вириальной изотермой, так и изотермой Темкина [26]:

$$e^{f\Theta_{\text{Ser}}} = K_a(0) \frac{X_{Ser}}{1 - X_{Ser}}$$
(5.1)

К сожалению, параметры, которые можно оценить, используя вириальную изотерму, не имеют четкого физического смысла. Поэтому в дальнейшем, для определенности, будем считать, что адсорбция аниона серина на гладкой платине является недиссоциативной и описывается изотермой Темкина, т.е. протекает на энергетически равномернонеоднородной поверхности.

В отличие OT гладкой платины, на платинированной экспериментальные изотермы адсорбции серина остаются нелинейными уже координатах, если не учитывать возможные процессы В «прямых» диссоциации или димеризации адсорбата. Данный факт означает, что как следует из результатов бестоковой хронопотенциометрии, адсорбция аниона серина на Pt(Pt), скорее всего, сопровождается диссоциацией адсорбата. $\Theta_{\text{Ser}}, \mathbf{c}_{\text{Ser}}$ - Зависимости Именно поэтому перестраивались нами В координатах [26], учитывающих эффекты диссоциации или димеризации (рис. 5.9 и 5.10). Оказалось, что только две из используемых изотерм, а именно изотермы Фрумкина и Тёмкина, достаточно адекватно описывают исследуемый адсорбционный процесс, причем лишь в случае учета возможной диссоциации адсорбата. Естественно, полученные данные не позволяют установить, проявляется ли при адсорбции аниона серина биографическая энергетическая неоднородность поверхности платины (модель Темкина), или доминирует индуцированная неоднородность (модель Фрумкина); в первом случае определяющими являются взаимодействия Pt - Ser_{adc}^{-} , тогда как во втором $Ser_{adc}^{-} - Ser_{adc}^{-}$.



Рис. 5.9 Концентрационные изотермы адсорбции серина, полученные на Pt(Pt), с учетом диссоциации адсорбата:

а) изотерма Лэнгмюра; б) изотерма Фрумкина; в) изотерма Фольмера;

г) изотерма Темкина; д) вириальная изотерма.



Рис. 5.10 Концентрационные изотермы адсорбции серина, полученные на Pt(Pt), с учетом димеризации адсорбата:

а) изотерма Лэнгмюра; б) изотерма Фрумкина; в) изотерма Фольмера;г) изотерма Темкина; д) вириальная изотерма.

Отметим, что вывод о диссоциации аниона серина в ходе адсорбции на Pt(Pt) вполне согласуется с представленным в главе 4 механизмом процесса электроокисления Ser⁻, полученным на основании данных линейной вольтамперометрии и кулонометрии.

Для дальнейшего анализа и сравнения адсорбционных процессов, протекающих на электродах с различным морфологическим состоянием поверхности, а также расчета их количественных характеристик выбрана изотерма Темкина.

Процесс адсорбции аниона серина из водного раствора носит, несомненно, обменный характер, а потому, может быть представлен следующим образом:

$$Ser^{-} + H_2O_{(a)} \stackrel{k_1}{\Leftrightarrow} Ser_{(a)}^{-} + H_2O_{.}$$

Здесь (а) – адсорбционный центр на поверхности платины, изначально занятый молекулой растворителя (воды); k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции и десорбции соответственно. Если поверхность электрода энергетически равномерно-неоднородна, а значит, в области средних заполнений справедлива логарифмическая изотерма адсорбции Темкина, то кинетика этого процесса подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича [101]:

$$\Theta_{Ser^{-}} = \frac{1}{\alpha \overline{f}} ln \left(\alpha \overline{f} \cdot k_1^0 \frac{X_{Ser^{-}}}{1 - X_{Ser^{-}}} \right) + \frac{1}{\alpha \overline{f}} lnt.$$
(5.2)

Здесь α - коэффициент симметрии потенциального барьера процесса адсорбции, k_1^0 - константа скорости адсорбции на участках с максимальной энергией при $\Theta_{\text{Ser}} \rightarrow 0$.

Отметим, что фактор энергетической неоднородности представляет собой разность $\overline{f} = f_{Ser} - f_{H_2O}$, где факторы неоднородности поверхности применительно к адсорбции аниона аминокислоты и воды задаются уравнениями:

$$f_{Ser^{-}} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^{o}}{\partial \Theta_{Ser^{-}}} |_{\Theta_{H_{2}O}}$$
(5.3*a*)
$$f_{H_{2}O} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^{o}}{\partial \Theta_{H_{2}O}} |_{\Theta_{Ser^{-}}}$$
(5.3*6*)

Важно, что значения фактора \overline{f} , определенные из наклонов кинетических и стационарных изотерм, должны совпадать.

Дифференциальные формы кинетических изотерм, представленных в критериальных координатах С привлечением изотермы Темкина, действительно оказались линейными (рис. 5.11), что позволило оценить значение коэффициента \overline{f} , но лишь при допущении, что $\alpha = 1/2$. При этом значения параметра \overline{f} , определенные по наклонам кинетической и стационарной изотерм, для данного электрода достаточно близки в пределах ошибки определения (табл.12). Тем не менее, величина параметра \overline{f} , характеризующая энергетическую неоднородность поверхности Pt(Pt), почти вдвое выше, чем для гладкого Pt электрода. Достаточно высокие значения фактора \overline{f} для платинированного платинового электрода указывает на существенное различие в энергии связи между анионом аминокислоты и атомами металла на разных участках поверхности Pt(Pt). Резонно полагать, что существенная неоднородность в энергетическом плане, прежде всего, наличием значительного количества структурных дефектов на связана с поверхности Pt(Pt).

По наклону концентрационных изотерм рассчитаны значения константы адсорбционного равновесия $K_a(0)$ и изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G_a^o(0)$ процесса обменной недиссоциативной адсорбции

аниона серина на гладкой Pt, а также общие параметры $K_a(0)$ и $\Delta G_a^{0'}(0)$ - для процесса диссоциативной адсорбции аминокислоты на Pt(Pt) (табл.12).



Рис. 5.11 Дифференциальные кинетические изотермы адсорбции Темкина для платинированного (а) и гладкого (б) платинового электрода.

Pt							
(адсорбция недиссоциативная)							
\overline{f} стац.	\overline{f} кинет.	$lnK_a(0)$	$\Delta G_a^0(0)$				
7,5±0,9	8,7±1,1	14,9	-37,1кДж/моль				
Pt(Pt)							
(адсорбция диссоциативная)							
\overline{f} стац.	\overline{f} кинет.	$lnK_{a}^{'}(0)$	$\Delta G_a^{0'}(0)$				
15,5±0,8	16,0±0,8	16,9	-41,9 кДж/моль				

Таблица 12. Количественные характеристики процесса адсорбции аниона серина на Pt и Pt(Pt) электродах.

Полученные результаты, прежде всего значения $\Delta G_a^0(0)$ и $\Delta G_a^{0'}(0)$, свидетельствуют о достаточно заметном хемосорбционном взаимодействии поверхностью между анионом серина И платинового электрода. Принципиально, что данное взаимодействие на платинированной платине, в отличие от гладкой, приводит к диссоциации адсорбированной частицы, и это не смотря на то, что значения $\Delta G_a^0(0)$ и $\Delta G_a^{0'}(0)$ сильно близки. Такое поведение адсорбата едва ли является случайным. К примеру, эффект влияния структурного состояния поверхности катализатора на механизм процессов гидрогенолиза и гидрирования бензола обнаружен на рутении [104-107]. Так, при увеличении степени дисперсности металла, когда средний размер частиц рутения не превышает 3 нм, его каталитическая активность снижается, причем меняется и природа продуктов реакции. Полагают, что подобный эффект прежде всего связан именно с различной геометрией адсорбции молекулы бензола.

Аналогичное влияние структурного состояния поверхности на природу продуктов отмечается И В работах, рассматривающих процесс дегидрирования циклогексана на поверхности Pt катализатора, представляющего собой грани монокристалла и дисперсный металл [108-114].

Таким образом, как структурное, так и энергетическое состояние поверхности И платинированного гладкого платинового электродов, несомненно, различно. Прежде всего, эти поверхности отличаются степенью энергетической неоднородности, которая на Pt(Pt) существенно выше. Резонно предположить, что и «геометрия» адсорбции аниона серина на гладком и платинированном платиновом электроде может быть разной. Это, скорее всего, и служит причиной того, что в ходе адсорбции одной и той же частицы, в данном случае серина, на платинированном платиновом электроде процесс сопровождается разрывом связей, а на гладком этого не происходит.

Отметим, что в настоящий момент какие-либо in situ методы, способные зафиксировать в «реальном времени» изменения, происходящие на поверхности катализатора в ходе реакции, отсутствуют, а квантовохимические расчеты проводятся, как правило, только для небольших по размеру атомных кластеров металлов и простейших молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Электрохимическая активность серина определяется как ионной формой аминокислоты, так и структурным состоянием поверхности платинового электрода. В зависимости от ионной формы, активность серина на Pt(Pt) электроде распределяется следующим образом: анион>катион>цвиттер-ион, что предположительно связано с различием в степени заполнения поверхности платины соответствующими частицами.

2. Анион серина проявляет заметную электрохимическую активность, как на компактном, так и структурно-разупорядоченном платиновом электроде. Развитие поверхности платины приводит к изменению значений потенциалов анодных максимумов тока на вольтампреограмме, а также скорости электроокисления Ser⁻, найденной в расчете на истинную площадь электродной поверхности.

3. Процесс электроокисления всех ионных форм серина с заметной скоростью начинается уже в области потенциалов заряжения двойного электрического слоя и характеризуется двумя основными максимумами тока.

4. Основными продуктами электроокисления катиона и цвиттер-иона серина на Pt(Pt) являются CO₂, NH₃ и уксусная кислота, при этом в процессе участвует два электрона. В случае аниона серина продуктами анодной реакции являются CO₂, NH₃ и гидроксикарбоновая кислота, причем как на гладком платиновом электроде так на платинированном; количество отщепляемых электронов соответственно равно четырем и трем.

5. Процесс электроокисления серина как на гладкой, так И на платинированной платине является кинетически необратимым И лимитируется переносом заряда, при этом окислению подвергаются адсорбированные частицы.

6. Стадия, которая контролирует процесс анодного окисления серина, зависит не только от ионной формы аминокислоты, но и от структуры поверхности платинового электрода. Так, если электроокисление катиона и аниона серина на платинированном электроде лимитируется первой одноэлектронной стадией, то для цвиттер-иона замедленной уже является стадия переноса второго электрона. Она же определяет и скорость анодного процесса с участием аниона серина на компактной платине.

7. В зависимости от концентрации аминокислоты и ОН⁻-ионов в растворе, доминирующей адсорбционной формой может быть как сам анион серина, так и продукты его анодного окисления. Адсорбция всех участников процесса электроокисления данной аминокислоты на платине не является ленгмюровской.

8. Адсорбция аниона серина на поверхности Pt и Pt(Pt) электродов В щелочной среде может быть описана логарифмической изотермой Темкина, уравнению при этом кинетика адсорбции подчиняется Рогинского-Зельдовича. Однако если на Pt(Pt) электроде адсорбция аниона серина сопровождается его диссоциацией, то на гладкой платине она недиссоциативна.

9. Средние значения фактора энергетической неоднородности поверхности \overline{f} для Pt и Pt(Pt)электродов составили 7,5 и 15,5 соответственно. Достаточно высокие значения \overline{f} свидетельствуют о существенной разнице в энергии связи между атомами платины и анионом серина.

10. Величины стандартной энергии Гиббса и констант равновесия процессов обменной недиссоциативной на гладкой, и диссоциативной адсорбции аниона серина на платинированной платине свидетельствуют о химической природе доминирующих сил взаимодействия Ser⁻ с поверхностью платинового электрода.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- Т абсолютная температура, К
- Р давление, Па
- R универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К)
- С молярная концентрация, моль/дм³
- М молярная масса, г/моль
- t, τ время, с
- Ω поверхность, м²
- Θ степень заполнения поверхности
- $\Theta^{\rm m}$ максимальная степень заполнения поверхности
- *p* число адсорбционных центров
- V объем ячейки, дм³
- D оптическая плотность
- I интенсивность пропускания, %;
- v− волновое число, см⁻¹
- Х мольная доля
- Г относительный избыток компонента
- W энергия межчастичных взаимодействий, Дж
- а, в константы аттракционного взаимодействия
- h постоянная Планка (6,627[·]10⁻³⁴Дж[·]с)
- k постоянная Больцмана (1,38·10⁻¹³Дж/К)
- N_A-число Авогадро (6,02·10²³ моль⁻¹)
- е заряд электрона (6,02·10⁻¹⁹)
- F постоянная Фарадея (9,648·10⁴ Кл/моль)
- q_{mon} плотность заряда, соответствующая монослойному заполнению, мКл/см²
- Q-количество электричества, Кл
- q плотность заряда, мКл/см²
- χ трансмиссионный коэффициент

рН – показатель кислотности среды

pI – изоэлектрическая точка аминокислоты

<u>w</u> – импеданс Варбурга, Ом

Z_{Re}, Z_{Im} - действительная и мнимая составляющие импеданса, Ом

 C_1, C_2 – емкость, мк Φ /см²

 R_s – сопротивление раствора, Ом

z – число электронов

ψ - выход по току, %

f - фактор энергетической неоднородности поверхности

v – скорость сканирования потенциала, B/c

 ω - скорость вращения дискового электрода, с⁻¹

а – активность

f – молярный коэффициент активности

μ_i, μ̃_i- химический и электрохимический потенциалы i-го компонента, кДж/моль

К₁^(a), К₂^(a)- термодинамические константы равновесий протолитических реакций аминокислот

К₁^{дисс}, К₂^{дисс} - концентрационные константы диссоциации карбоксильной и аминогруппы аминокислоты

 $K_a(0)$ – константа адсорбции при степени заполнения $\Theta \rightarrow 0$

 $K_{a}(\Theta)-$ константа адсорбции при $\Theta\neq 0$

 $K'_{a}(0), K''_{a}(0)$ - константа равновесия адсорбции (при $\Theta \rightarrow 0$), осложненной диссоциацией или димеризацией

 $K_{H_2O}^w$ - ионное произведение воды, (моль/дм³)²

К_{дисс}(0) – константа диссоциации адсорбата

К_{дим}(0) – константа димеризации адсорбата

К (К_Г, К_Л, К_Ф, К_в, К_{Фр}, К_{Х-Б}, К_{вир}) – константа обменного адсорбционного равновесия

ΔG⁰_a(0) - стандартная молярная свободная энергия Гиббса процесса адсорбции при Θ→0, кДж/моль

 $\Delta G'^0_a(0)$, $\Delta G''^0_a(0)$ - стандартная молярная свободная энергия Гиббса процесса адсорбции, осложненного диссоциацией или димеризацией, при $\Theta \rightarrow 0$, кДж/моль

 \vec{k}, \vec{k} - константы скорости прямой и обратной реакций, моль/см² с

ΔG⁰_{#(a)}(0) - стандартная молярная свободная энергия Гиббса активации процесса адсорбции при Θ→0, Дж/моль

 $\vec{v_a}$ (t), $\vec{v_n}$ (t) - скорости процессов адсорбции и десорбции, моль/см² с

 $\mathbf{k}_{s}^{^{0}}$ - стандартная гетерогенная константа скорости, см/с

 \mathbf{k}_{s} - кажущаяся стандартная гетерогенная константа скорости, см/с

α, β – коэффициенты переноса заряда в катодной и анодной реакциях

I – сила тока, А

i – плотность тока, мA/см²

 i^m - плотность тока в максимуме вольтамперограммы, мA/см²

- Е электродный потенциал, В
- Е^т потенциал максимума на вольтамперограмме, В
- δ символ бесконечно малой вариации
- d символ дифференцирования

АК - аминокислота

- ИЭТ изоэлектрическая точка
- ЛВА линейная вольтамперометрия
- ВДЭ вращающийся дисковый электрод
- ПАОВ поверхностно-активное органическое вещество
- ЯСЭ ячейка стеклянная электрохимическая

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Органическая химия [Текст] : учеб. для вузов в 2х кн. Кн. 1 : Основной курс / В. Л. Белобородов [и др.]; под. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. — 640 с. – ISBN 5-7107-7589-4.

2. Нейланд, О. Я. Органическая химия [Текст] : Учебник для хим. спец. вузов / О. Я. Нейланд. – М. : Высшая школа, 1990. – 751 с. – ISBN 5-06-001471-1.

3. Гурская, Г. В. Структура аминокислот [Текст] / Г. В. Гурская; отв. ред. Б. К. Вайнштейн. – М. : Наука, 1966. – 159 с.

4. Якубке, Х. Д. Аминокислоты, пептиды, белки [Текст] / Х. Д. Якубке, Х. Ешкайт. – М. : Мир, 1985. – 439 с.

Шабаров, Ю. С. Органическая химия [Текст] : учеб. для вузов в 2
 ч. Ч. 1. Нециклические соединения / Ю. С. Шабаров. - М. : Химия, 1994. –
 848 с. – ISBN 5-7245-0990-3.

Овчинников, Ю. А. Биоорганичекая химия [Текст] / Ю. А.
 Овчинников. – М. : Просвещение, 1987. – 815 с.

7. Ким, А. М. Органичекая химия [Текст] : учебное пособие / А. М. Ким. – Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с. – ISBN 5-94087-036-8.

8. Котова, Д. Л. Структурно-обусловленные межчастичные взаимодействия при сорбции аминокислот на сшитом катионообменнике [Текст] : Дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Котова Диана Липатьевна. – Воронеж, 2004. 356 с.

9. Ленинджер, А. Основы биохимии [Текст] : В 3х т. Т.1. / А. Ленинджер; перевод с англ. В. В. Борисова. – М. : Мир, 1985. – 367 с.

Корыта, И. Ионы. Электроды. Мембраны [Текст] / И. Корыта. –
 М.: Мир, 1983. - 264 с.

Моррисон, Р. Органическая химия [Текст] / Р. Моррисон, Р. Бойд;
 перевод с англ. В. М. Демьянович. – М. : Мир, 1974. – 1132 с.

Черняев, И. И. Комплексные соединения переходных металлов
 [Текст] / И. И. Черняев. – М. : Наука, 1973. – 468 с.

Неорганическая биохимия [Текст] : В 2х т. Т. 1. / под. ред. Г. М.
 Эйхгорна. – М. : Мир, 1978. – 151 с.

14. Основы аналитической химии [Текст] : учеб. для вузов в 2 кн.
Кн. 2. Методы химического анализа / Ю. А. Золотов [и др.]. - М. : Высш.шк.,
2002. - 494 с. – ISBN 5-06-003559-Х.

15. Справочник химика [Текст] : В 6 т. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / глав. ред. Б. П. Никольский. - Ленинград : Химия, 1971г. - 1168с.

16. Волькенштейн, М. В. Молекулярная биофизика [Текст] / М. В. Волькенштейн. – М. : Наука, 1975. – 616 с.

17. Гринштейн, Дж. Химия аминокислот и пептидов [Текст] / Дж. Гринштейн, М. Виниц; перевод с англ. В. К. Антонова. – М. : Мир, 1965. – 826 с.

18. Химическая энциклопедия [Текст]: В 5 т. Т. 4. Полимерные-Трипсин / глав. ред. Н. С. Зефиров [и др.]. – М. : Большая Российская энциклопедия, 1995. – 639 с. – ISBN 5-85270-092-4.

19. Батлер, Дж. Ионные равновесия [Текст] / Дж. Батлер; перевод с англ. В. А. Станкевич – Л. : Химия, 1973. – 446 с.

20. Куус, А. Э. Расчет содержания ионных форм и изоэлектрических диапазонов аминокислот на основе кислотных констант диссоциации [Текст] / А. Э. Куус // Жур. органической химии. - 1983. - Т.19. - № 3. - С. 485-488.

21. Weinberg, N. L. Electrochemical oxidation of organic compounds [Текст] / N. L. Weinberg, H. R. Weinberg // Chem. Rev. – 1968. – V. 68. P. 449– 523.

22. Бейзер, М. Органическая электрохимия [Текст]: в 2 кн. Кн. 2. / М. Бейзер, Х. Лунда; пер. с англ. Г. П. Гирина. – М. : Химия, 1988. – 469 с. – ISBN 5-72-0132-5.

23. Marangoni, D. G. Surface electrochemistry of the oxidation reactions of α – and β -alanine at a platinum electrode [Tekct] / D. G. Marangoni, I. G.

Wylie, S. G. Roscoe // J. Bioelectrochemistry and Bioenergetics. - 1991. - V. 25. - Is. 2. - P. 269-284.

24. Adsorption of Serine on Pt Single-Crystal Electrodes in Sulfuric Acid Solutions [Текст] / Y.-J. Gu [et al] // Langmuir. – 2003. –V. 19. – P. 9823-9830.

25. Витнова, О. А. Влияние строения молекулы аминокислоты на закономерности адсорбции и электроокисления [Текст] : магистерская дисс. / Витнова Ольга Анатольевна. – Воронеж, 2012. – 97 с.

26. Карташова, Т. В. Адсорбция и электроокисление глицина и α – аланина на платине [Текст] : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Карташова Татьяна Викторовна. – Воронеж, 2007. – 203 с.

27. Бояркин, Д. В. Адсорбция и электроокисление дианиона аспарагиновой кислоты на платине [Текст] : магистерская дисс. / Бояркин Денис Викторович. – Воронеж, 2010. – 96 с.

28. Horányi, G. Study of the adsorption of glycine on platinized platinum electrodes by tracer methods [Tekct] / G. Horanyi, E. M. Rizmayer // J. Electroanalyt. Chem. - 1975. - V.64. - Is. 1. - P. 15-19.

29. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt (h,k,l). A voltammetric and in situ FTIR study. Part. 1. Glycine on Pt (111) [Текст] / F. Huerta [et al] // J. Electroanal. Chem. - 1997. - V. 421. - Is. 1-2. - P. 179-185.

30. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt (h,k,l). A voltammetric and in situ FTIR study. Part. III. Glycine on Pt (100) and Pt (110) [Текст] / F. Huerta [et al] // J. Electroanal. Chem. - 1998. - V. 445. - Is. 1-2. - P. 155-164.

31. Горшкова, А. С. Электрохимическое поведение аниона βаминопропионовой кислоты на платиновом электроде [Текст] : магистерская дисс. / Горшкова Анна Сергеевна. – Воронеж, 2008. – 100 с.

32. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt (h,k,l). A voltammetric and in situ FTIR study. Part. 2. Serine and alanine on Pt (111) [Teκct] / F. Huerta [et al] // J. Electroanal. Chem. - 1997. - V. 431. - P. 269-275.

33. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt (h,k,l). A voltammetric and in situ FTIR study. Part. 4. Serine and alanine on Pt (100) and Pt (110) [Teκct] / F. Huerta [et al] // J. Electroanal. Chem. - 1999. - V. 475. - P. 38-45.

34. Horanyi, G. A direct and indirect radiotracer study of the adsorption of serine at a platinized platinum electrode [Текст] / G. Horanyi // J. Electroanal. Chem. - 1991. - V. 304. - P. 211-217.

35. Potential modulated reflectance study of the electrooxidation of simple amino acids on Pt (111) in acidic media [Teκcτ] / F. Huerta [et al]// J. Electroanal. Chem. - 2000. - V. 489. - P. 92-95.

36. In- situ FTIR spectroscopic studies of adsorption and oxidation of Lserine on Pt electrodes in Neutral solutions [Текст] / Kong De-Wen [et al] // Chem. J. Chinese Universities. - 2009. - V. 30. - № 10. - P. 2040-2044.

37. Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Studies of Dissociative Adsorption of Amino Acids on Platinum and Gold Electrodes in Alkaline Solutions [Текст] / Xiao-Yin [et al] // Langmuir. – 2002. – V. 18 – P. 6274–6279.

38. Сафонова, Т. Я. Адсорбция и электроокисление некоторых аминокислот, содержащих гидроксильную группу, на платинированном платиновом электроде [Текст] / Т. Я. Сафонова, Ш. Ш. Хидиров, О. А. Петрий // Электрохимия. – 1984. - Т. 20, № 12. – С. 1666-1670.

39. Туманова, Е. А. Адсорбция некоторых аминокислот и дипептидов на платиновом электроде / Е. А. Туманова, А. Ю. Сафронов // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 2. – С. 170-176.

40. Marangoni, D. G. Surface electrochemistry of the oxidation of glycine at a platinum electrode [Текст] / D. G. Marangoni, R. S. Smith, S. G. Roscoe // Can. J. Chem. - 1989. - V. 67, - P. 921-926.

41. Electrochemical and in-situ FTIR studies on the adsorption and oxidation of glycine and lysine in alkaline medium [Teκct] / K. Ogura [et al] // J. Electroanal. Chem. – 1998. – V. 449 – P. 101-109.

42. In-situ FTIR studies on the electrochemical oxidation of histidine and tyrosine [Teκcτ] / K Ogura. [et al] // J. Electroanal. Chem. – 1999. – V. 463. – P. 218-223.

43. Reynaud, J.A. Electrochemical investigations of amino acids at solid electrodes: Part I. Sulfur components: cystine, cysteine, methionine [Teκcτ] / J. A. Reynaud, B. Malfoy, S. Canesson // J. Electroanalyt. Chem. – 1980. – V. 114. - Is. 2. – P. 195-211.

44. Петренко, Е. В. Электрохимическое окисление αаминопропионовой кислоты на платине в щелочной среде [Текст] : дипломная работа / Петренко Е.В.; Воронеж гос. ун-т, каф.физ.химии – Воронеж, 2006. – 69 с.

45. Adsorption and oxidation of glycine on Au electrode: An in situ surface-enhanced infrared study [Teκct] / Li-Chia Chen. [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2013. – V.34. - P. 56-59.

46. Adsorption of Glycine on Au(hkl) and Gold Thin Film Electrodes: An in Situ Spectroelectrochemical Study [Текст] / Andrea P. Sandoval [et al.] // J. Physical. Chem. – 2011. – V.115. - P.16439-16450.

47. In situ FTIRS and EQCM studies of glycine adsorption and oxidation on Au(1 1 1) electrode in alkaline solutions [Teκcτ] / Shi-Gang Sun [et al.]// Electrochimica Acta – 2004. – V. 49. - P. 1249-1255.

48. Adsorption and oxidation of glycine on Au film electrodes in alkaline solutions [Текст] / Zhen Ch.-H. [et al] // Acta Phys.-Chim. Sin. – 2003. – V. 19. – P. 60-64.

49. Кращенко, Т.Г. Адсорбция и анодные процессы на поликристаллическом золоте в щелочных глицинсодержащих растворах [Текст] : Дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Кращенко Татьяна Геннадьевна. – Воронеж, 2014. – 188 с.

50. A Comparative Study of the Adsorption and Oxidation of Alanine and Serine on Au(100), Au(111) and Gold Thin Film Electrodes in Acid Media [Τεκcτ] / Andrea P. Sandoval [et al] // Electrochimica Acta – 2013. – V. 89. - P. 72-83. 51. Scanning Tunneling Microscopy Study of L-Cysteine on Au(111) [Текст] / A. S. Dakkouri [et al] // Langmuir - 1996. – V. 12. - P. 2849-2852.

52. Oxidation of cysteine, cysteinesulfinic acid and cysteic acid on a polycrystalline gold electrode [Teκct] // J. Electroanalitical. Chem. – 1994. – V.
368. - P. 265-274.

53. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов [Текст] / Дж. Андерсон; перевод с англ. Э.Э. Рачковского, под ред. Г.К. Борескова. – М. : Мир, 1978. – 482 с.

54. Киперман, С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций [Текст] / С. Л. Киперман. – М. : Наука, 1964. – 607 с.

55. Study of platinum electrodes by means of electrochemistry and lowenergy electron diffraction. Part II. Comparison of the electrochemical activity of Pt(100) and Pt(111) surfaces [Teκct] / A. T. Hubbard, R. M. Ishikawa, J. Katekaru // J. Electroanalitical. Chem. – 1978. - V. 86. - P. 271-288

56. Electrochemical induction of changes in the distribution of the hydrogen adsorption states on Pt(100) and Pt(111) surfaces in contact with sulphuric acid solution [Tercet] / J. Clavilier, D. Armand // J. Electroanalitical Chem. – 1986. - V. 199. - P. 187-200

57. Cyclic Voltammograms for H on Pt(111) and Pt(100) from First Principles [Teκct] / G. S. Karlberg [et al] // Physical Review Letters. - 2007. - Vol. 99 – P. 126101(4)

58. Hydrogen adsorption on Pt(100), Pt(110), Pt(111) and Pt(1111) electrodesurfaces studied by in situ infrared reflection absorption spectroscopy [Текст] / H. Ogasawara , M. Ito. // Chemical physics letters. - 1994. - V. 221. - P. 213-218.

59. Effect of Temperature on Hydrogen Adsorption on Pt(111), Pt(110), and Pt(100) Electrodes in 0.1 M HClO₄ [Teκcτ] / R. Gomez [et al] // Journal of physical chemistry. - 2004. - V. 108. - P.228-238.

60. Structure sensitivity in the electrocatalytic properties of Pt. I. Hydrogen adsorption on low index single crystal and role of steps [Tekct] / P. N. Ross Jr. // Journal of electrochemical society. - 1979. - V. 126. - N_{2} 1. - P. 67-77.

61. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum [Tekct] / X. H. Xia [et al] // Electrochimica Acta. - 1996. - V. 41 - N_{2} 5. - P. 711-718.

62. Oxidation of methanole on platinum single crystal stepped electrodes from [110] zone in acid solution [Teκcτ] / A.V. Tripkovic, K. D. Popovic // Electrochimica Acta. - 1996. - V. 41 - № 15. - P. 2385-2394.

63. A Comparison of Electrochemical and Gas-Phase Decomposition of Methanol on Platinum Surfaces [Текст] / K. Franaszczuk [et al] // Journal of physical chemistry. - 1992. - V. 96. - P. 8509-8516.

64. Methanol Oxidation on Stepped Pt[n(111) (110)] Electrodes: A Chronoamperometric Study [Tekct] / T. H. M. Housmans, M. T. M. Koper // Journal of physical chemistry. - 2003. - V. 107. - P. 8557-8567.

65. In situ FTIR spectroscopic investigation of reaction mechanism of isopropanol oxidation on platinum single crystal electrodes [Tekct] / S. G. Sun, Y. Lin // Electrochimica Acta. - 1996. - V. 41. - N_{2} 5. - P. 693-700.

66. Kinetics of isopropanol oxidation on Pt(111), Pt(110), Pt(100), Pt(610) and Pt(211) single crystal electrodes - Studies of in situ time-resolved FTIR spectroscopy [Teκcτ] / S. G. Sun, Y. Lin // Electrochimica Acta. - 1998. - V. 44 - № 5 - P. 1153-1162.

67. Reaction Intermediates of Acetaldehyde Oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in Situ FTIR Study [Текст] / J. L. Rodriguez [et al] // Langmuir. 2000. - V. 16 - P. 5479-5486.

68. The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt(100) and Pt(111) in sulfphuric acid solution: an emirs study [Teκct] / S. G. Sun, J. Clavilier, A. Bewick // J. Electroanalitical Chem. – 1988. - V. 240. - P. 147-159.

69. Kinetics of dissociative adsorption of formic acid on Pt(100), Pt(610) Pt(210) and Pt(110) single-crystal electrodes in perchloric acid solutions [Tekct] /

S. G. Sun [et al] // Journal of Electroanalitical Chemistry. – 1994. - V. 370. - P. 273-280.

70. Сокольский, Д. В. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах [Текст] / Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева. - Алма-Ата : Наука Казахской ССР, 1973. - 279 с.

71. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия [Текст] / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. - М. : Химия. - 2001. - 623 с.

72. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику [Текст] /Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. - М. : Высшая школа. - 1983. - 399 с.

Фрумкин, А.Н. Кинетика электродных процессов [Текст] / А. Н.
Фрумкин [и др.]. - М.: Издательство московского университета. - 1952. - 319
с.

74. Parsons, R. Oxidation of small organic compounds [Teκcτ] / R.
Parsons, T. Vandernut // J. Electroanalyt. Chem. – 1988. – V. 257, № 1-3. – P. 9-45.

75. Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования [Текст] / под ред. О. А. Петрий, В. В. Лунин. – М. : Издательство московского университета, 1987. – 287 с.

76. Плесков, Ю. В. Вращающийся дисковый электрод [Текст] / Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский. - М. : Наука, 1972. — 344 с.

Фрумкин, А.Н. Успехи электрохимии органических соединений
 [Текст] / А. Н. Фрумкин. – М. : Наука, 1966. – 279 с.

78. Использование нингидриновой реакции для количественного определения α – аминокислот в различных объектах: методические рекомендации [Текст]/ А. В. Симонян [и др.]. – Волгоград : ВолГМУ, 2007. - 106 с.

79. Гауптман, З. Органическая химия [Текст] / З. Гуптман, Ю. Грефе,Х. Ремане; перевод с нем. П. Б. Терентьева. - М. : Химия, 1979. – 829 с.

80. Стойнов, З. Электрохимический импеданс [Текст] / З. Стойнов [и др.]; отв. ред. Е. Б. Буревски, В. Е. Казаринов. - М. : Наука, 1991. - 328 с.

81. Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications [Tekct] / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – New Jersey : John Wiley & Sons, 2005. – 608 p.

Крафов, Б. М. Электрохимические цепи переменного тока [Текст]/ Б. М. Графов, Е. А. Укше. - М. : Наука, 1973. – 128 с.

83. Чарыков, А. К. Математическая обработка результатов химического анализа [Текст] : учеб. пособие для вузов / А. К. Чарыков. - Л.: Химия, 1984. – 168 с.

84. Справочник биохимика [Текст] / Р. Досон [и др.]; перевод с англ.В. Л. Друца, О. Н. Королева. - М. : Мир, 1991. - 544 с. – ISBN 5-03-001032-7.

85. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия [Текст] / А. Смит; перевод с англ. Б. Н. Тарасевича. – М. : Мир, 1982. – 328 с.

86. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул [Текст] / Л. Беллами; под ред. Д. Н. Шигорина; перевод. с англ. В. М. Акимова, Ю. А. Пентина, Э. Г. Тетерина. - М. : Изд-во иностранной литературы, 1957. - 444 с.

87. Тарасевич, Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений [Текст] : Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. - М.: МГУ.
2012. - 54 с.

88. Определение гамма-гидроксимасляной кислоты и ее прекурсоров в объектах криминалистической экспертизы [Текст] / И. М. Тарасевич [и др.] // Ученые записки казанского университета. - Т. 152, - кн. 3. - С. 114-121.

89. Грандберг, И. И. Органическая химия [Текст] / И. И. ГрандбергМ. : Дрофа. 2001. – 672 с.

90. Романовский, И. В. Биоорганическая химия [Текст] : учебник / И.
В. Романовский [и др.]. – М. : ИНФРА-М, 2015. - 504 с. – ISBN 978-5-16-010819-3.

91. Братцева, И. А. Биоорганическая химия [Текст] : учебное пособие
/ И. А. Братцева, В. И. Гончаров. - Ставрополь. : СГМА, 2010. - 196 с. – ISBN 5-89822-078-х.

92. Greenstein, J. P. The Chemistry of the Amino Acids [Текст] / J. P. Greenstein, M. Winitz. – N.Y. : Wiley & Sons, 1961. - 2872 p.

93. Шольц, Ф. Электроаналитические методы. Теория и практика
[Текст] / Ф. Шольц; перевод с англ. В. Н. Майстренко. - М. : БИНОМ, 2006. - 326 с. – ISBN 5-94774-257-8.

94. Bockris J. O. M., U. Shahed M. K. Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach [Текст] / J. O'M. Bockris, S. M. Khan. – N.Y.: Plenum Press, 1993. - 1014 p.

95. Линейная вольтамперометрия Ox,Red-процесса с использование изотермы адсорбции Конуэя-Гилеади [Текст] / А. В. Введенский, Е. В. Бобринская, Т. В. Карташова // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2006. - Т. 8. - № 4. - С. 264-272.

96. Скундин, А. М. Структурные факторы в электрокатализе [Текст] /
А. М. Скундин // Итоги науки и техники. Электрохимия. - 1982. - Т. 18. - С.
227-264.

97. Установление характера адсорбции ПАОВ по характеру изменения бестокового потенциала водородного электрода [Текст] / А. В. Введенский, Т. В. Карташова, Е. В. Бобринская // Вестник ВГУ. - 2007. - Т. 1. - № 1. - С.7-16.

98. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений [Текст] : учебное пособие / А. В. Васильев [и др.] - СПб. : СПбГЛТА, 2007. - 54 с.

99. Электроокисление простейших аминокарбоновых кислот на платине [Текст] / А. В. Введенский, Е. В. Бобринская, Т. В. Карташова // Вестник ВГУ. – 2008. – №. 1. – С. 7-14.

100. Дамаскин, Б.Б. Электродные процессы в растворах органических соединений [Текст] / Б. Б. Дамаскин. - М. : МГУ, 1985. - 386 с.

101. Фрумкин, А.Н. О природе потенциалов платинового электрода, возникающих в растворах этанола [Текст] / А. Н. Фрумкин, Б. И. Подловченко // Докл. АН СССР. – 1963. - Т. 150. - № 2. - С. 349-352. 102. Подловченко, Б. И. О хемосорбции этанола и ацетальдегида на платине и влияние на нее анионов фона [Текст] / Б. И. Подловченко, З. А. Иофа // Журнал физической химии. – 1964. - Т. 38. - № 1. - С. 211-214.

103. Анализ жидкофазной адсорбции с привлечением формализма обобщенных изотерм. Ч. 1. Термодинамика и кинетика процесса [Текст] / Е.
В. Бобринская [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2013. - № 8. - С. 1-11.

104. Брагин, О.В. Стереохимия некоторых каталитических превращений циклических углеводородов в присутствии благородных металлов VIII группы [Текст] / О. В. Брагин, А. Л. Либерман // Успехи химии. - 1970. - № 12. - С. 2122-2153.

105. Anderson, I. R. Relation between catalytic properties and structure of metal films : II. Skeletal reactions of some C6 alkanes [Текст] / I. R. Anderso, R. I. Macdonald, Y. Shimoyama // J. Catalysis. - 1971. - V. 20 - № 2. - Р.147-162.

106. Levitskii, I. L. In: Mechanisms of Hydrocarbon Reactions [Текст] / I.
L. Levitskii, Kh. M. Minachev // Budapest. Academiai Kiado. - 1975. - № 15. - Р.
81-96.

107. Anderson, J. R. Chemisorption and Reactions on Metallic Films [Текст] / J. R. Anderson, B. G. Baker. - N.Y. : Acad. Press. - 1971. 323 p.

108. О различии в механизмах С5- и С6-дегидроциклизации алканов в присутствии платинированного угля [Текст] / О. В. Брагин [и др.] //Кинетика и катализ. - 1975. - Т. 16. - № 2. - С. 472-475.

109. Comments on a dispersion effect in hydrogenolysis of methylcyclopentane and isomerization of hexanes over supported platinum catalysts [Teκct] / G. Maire [et al] // J. Catalysis. - 1971. - V. 21. - № 2. - P. 250-253.

110. Corolleur, C. The mechanisms of hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons on metals. VI. Isomerization of labeled hexanes on a 0.2% platinum-alumina catalyst [Teκcτ] / C. Corolleur, S. Corolleur, F. G. Gault // J. Catalysis. - 1972. - V. 24. - № 3. - P. 385-400.

111. Paal, Z. C5-cyclization of unsaturated hydrocarbons on platinum black
[Текст] / Z. Paal, P. Tetenyi // Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. - 1972. - V. 72. - №
3. - P. 277-280.

112. The mechanisms of hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons on metals: II. Mechanisms of isomerization of hexanes on platinum catalysts [Teκct] / Y. Barron [et al] // J. Catalysis. - 1966. - V. 5. - № 3. - P. 428-445.

113. Mechanisms of dehydrocyclization on platinum and palladium catalysts [Текст] / J. M. Muller, F. G. Gault // J. Catalysis. - 1972. - V. 24. - № 2. - P. 361-364.

114. Fabrication of 2-dimensional platinum nanocatalyst arrays by electron beam lithography: ethylene hydrogenation and CO-poisoning reaction studies [Текст] / A. M. Contreras [et al] // Topics in Catalysis. - 2006. - V. 39. - Is. 3–4. - P. 123-129.