

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ПРОСТЕЙШИХ АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПЛАТИНЕ

А. В. Введенский, Т. В. Карташова, Е. В. Бобринская

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 12.02.2008 г.

**Аннотация.** Методами циклической линейной вольтамперометрии, кулонометрии и модулированной по потенциалу *in situ* отражательной ИК-спектроскопии исследованы процессы анодного окисления анионов простейших аминокислот — глицина и  $\alpha$ -аланина на платине. Определены области потенциалов электрохимического превращения аминокислот. Показано, что окисление как  $\text{Gly}^-$ , так и  $\alpha\text{-Ala}^-$  является «мягким» и идет с отщеплением четырех электронов, при этом выход по току близок к 100 %. Основными продуктами анодного окисления анионов аминокислот являются  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , возникают также  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ , и частицы типа  $\text{CH}_x$  ( $x = 1; 2$  или  $3$ ). Установлено, что анодное окисление глицина и  $\alpha$ -аланина осуществляется из адсорбированного состояния, а лимитирующей является первая одноэлектронная стадия ионизации.

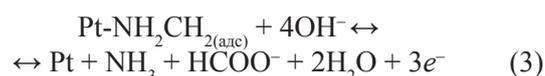
**Ключевые слова:** глицин, аланин, адсорбция, электроокисление, вольтамперометрия

**Abstract.** Methods cyclic linear voltammetry, coulometry and modulated on potential *in situ* reflective IR-spectroscopy investigate the processes of anodic oxidation anions glycine and  $\alpha$ -alanine on platinum. Areas of potentials of electrochemical transformation of amino acids are determined. It is shown, that, oxidation both Gly and  $\alpha\text{-Ala}^-$  is «soft» and goes with removal four electrons, thus the current efficiency is close to 100 %. The basic products of anodic oxidation of anions amino acids are  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , there are also  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ , and particles such as  $\text{CH}_x$  ( $x = 1; 2$  or  $3$ ). It is established, that anodic oxidation glycine and  $\alpha$ -alanine is carried out from an adsorbed condition, and the first one-electron stage of ionization is limiting.

**Key words:** glycine, alanine, adsorption, electrooxidation, voltamperometry

### ВВЕДЕНИЕ

Кинетика и механизм взаимодействия белков с электродной поверхностью — один из наиболее важных вопросов биоэлектрокатализа [1]. Поскольку белок представляет сложно-организованную полипептидную цепь, построенную из аминокислот, то на первом этапе необходимо исследовать электрохимическое поведение самих аминокислот, в первую очередь простейших. Результаты таких исследований достаточно противоречивы. Так, аминокислоты (глицин), аминокислоты (глицин), аминокислоты (глицин), аминокислоты (глицин) признаны электрохимически устойчивыми на электродах из Pt и Au [2, 3]. Напротив, в [4] установлена достаточно высокая электрохимическая активность глицина на платине в водной щелочной среде, где он преимущественно присутствует в форме  $\text{Gly}^-$  [5] и предложена схема его электроокисления в «мягком» режиме:



Предполагается, что электроокисление аниона глицина осуществляется из адсорбированного состояния и идет с участием четырех электронов; природа лимитирующей стадии не была надежно выяснена. Данные об анодном поведении на Pt в щелочном растворе  $\alpha$ -аланина (в форме  $\alpha\text{-Ala}^-$  [5]), являющегося ближайшим гомологом глицина вообще отсутствуют. Резонно предположить, что схема его электрохимического превращения должна быть схожей.

Ранее нами установлено [6—8], что анионы  $\text{Gly}^-$  и  $\alpha\text{-Ala}^-$  адсорбируются на поверхности Pt-электрода в достаточно широком интервале потенциалов двойнослойной области. При этом их адсорбция не сопровождается диссоциацией с отщеплением H [9], а равновесное заполнение поверхности в равной мере может быть описано изотермами Темкина и Фрумкина. Результаты предварительных кинетических исследований подтвердили анодную деструкцию  $\text{Gly}^-$  и  $\alpha\text{-Ala}^-$  на платине, однако при

гораздо более положительных потенциалах. Соответственно возникает вопрос, действительно ли окисление Gly<sup>-</sup> (а также, вероятно, и α-Ala<sup>-</sup>) осуществляется из адсорбированного состояния, как то предполагается в [4], и какую роль при этом играет возможная адсорбция продуктов анодной реакции, природа которых нуждается в уточнении.

Задача исследования: установить кинетическую схему и природу лимитирующей стадии процесса анодного окисления анионов простейших аминокислот на платине.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основные измерения проведены при комнатной температуре в атмосфере х.ч. аргона методами линейной вольтамперометрии (ЛВА) (компьютеризированный комплекс ИРС-Сомраст) и кулонометрии (кулонометр ИПТ-1), а также модулированной по потенциалу отражательной *in situ* ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR спектрометр «Vertex-70»). В последнем случае использована тонкослойная электрохимическая ячейка с оптическим окном из CaF<sub>2</sub>, угол падения луча 20°. В отдельных опытах по вольтамперометрии и кулонометрии рабочим электродом служила Pt(Pt) сетка, остальные исследования выполнены на гладком стационарном и вращающемся дисковом Pt-электродах. Стеклоячейка, используемая в стационарных *i*,*E*-измерениях, при необходимости позволяла осуществлять слив рабочего раствора с его заменой на фоновый (0.1 М NaOH) без контакта с атмосферой. Это обеспечивало возможность изучения кинетики электроокисления непосредственно из адсорбированного слоя на Pt(Pt); соответствующие опыты выполнены только с Gly<sup>-</sup>.

Исходную степень заполнения поверхности платинированной платины  $\Theta_{\text{Gly}^-}$  варьировали в достаточно широких пределах, меняя время адсорбционного накопления  $\tau_{\text{адс}}$  при фиксированном потенциале адсорбции  $E_{\text{адс}} = 0.04$  В, расположенном в двойнослойной области и отвечающем максимуму  $\Theta_{\text{Gly}^-}$ , *E*-зависимости<sup>1</sup>.

Хлоридсеребряный электрод сравнения отделялся от рабочего пространства ячейки капилляром Луггина. Вспомогательный электрод — платиновая проволока. Все потенциалы в работе приведены относительно ст.в.э.

Перед измерениями рабочий электрод подвергали анодно-катодной активации в фоновом растворе при потенциалах  $E = 0.8$  и  $-1.0$  В соответс-

твенно. Плотности тока рассчитаны на истинную площадь поверхности соответствующего рабочего электрода, определенную по заряду десорбции атомарного водорода [10]. Результаты вольтамперометрических измерений корректировали на ток заряжения ДЭС  $i_{dl} = C_{dl}v$ , где  $v$  — скорость сканирования потенциала. Значение  $C_{dl}$  определяли по данным электрохимической импедансной спектроскопии (FRA-1); средняя величина емкости составляет 30 мкФ/см<sup>2</sup>.

Растворы аминокислот ( $5.0 \cdot 10^{-3} \div 1.5 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>) готовили растворением навески глицина или α-аланина (препараты «Merck») в фоновом растворе гидроксида натрия (х.ч.) на бидистилляте. Концентрацию аминокислот до и после электроокисления определяли фотоколориметрически по методике [11].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt)-электроде в фоновом растворе и в присутствии глицина и α-аланина, существенно различаются (рис. 1). Введение добавки глицина приводит к заметному росту тока на анодной ветви

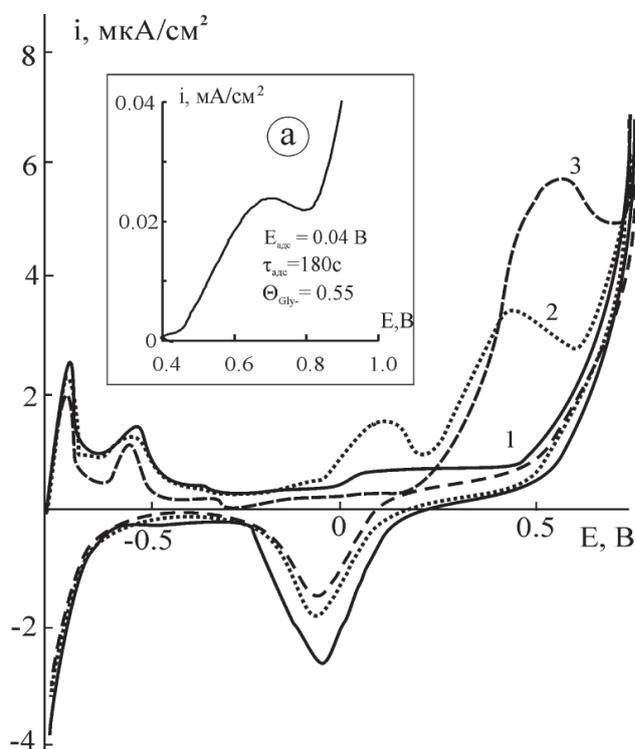


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные при  $v = 0,002$  В/с на Pt(Pt)-электроде в 0,1 М NaOH (1) и с добавками 0,03М α-аланина (2) и 0,03 М глицина (3). а — Участок анодной вольтамперограммы, полученной при  $v = 0,01$  В/с в ходе окисления Gly<sup>-</sup> (0,05М) из адсорбированного состояния на Pt(Pt)

<sup>1</sup> Детали экспериментов по изучению кинетики адсорбционного накопления на Pt(Pt)-электроде изложены в [6—8].

циклограммы и появлению максимума при  $E = 0.55$  В, обусловленного окислением аминокислоты (рис. 1). Анодное поведение  $\alpha$ -аланина отличается прежде всего тем, что на анодной ветви фиксируются уже два максимума тока: при  $E = -0.09$  В и  $0.44$  В; второй более выражен. Наблюдаемое на кривых обратного хода уменьшение высоты пика десорбции кислорода связано, по всей видимости, с адсорбцией аминокислот и (или) продуктов их окисления на электроде. В целом токи окисления для аниона глицина выше, чем для  $\alpha$ -аланина, взятого в той же концентрации, а эффект адсорбционного вытеснения кислорода выражен сильнее. На сугубо качественном уровне эти результаты объяснимы, если принять, что наличие разветвления в боковой цепи  $\alpha$ -аланина приводит к снижению его адсорбируемости, а оба аниона окисляются именно из адсорбированного состояния.

Аналогичные, в целом, закономерности изменения формы циклических вольтамперограмм типичны и для электрода из гладкой платины, на котором проведено более детальное изучение кинетики электроокисления анионов обоих аминокислот методом ЛВА.

В [12], применительно к условиям данного метода, осуществлен теоретический анализ одноэлектронного анодного *Red, Ox*-процесса, осложненного преимущественной недиссоциативной адсорбцией *Red*- или *Ox*-формы и не являющегося диффузионно-лимитируемым. Показано, что при кинетически необратимой стадии ионизации основные параметры вольтамперограммы связаны критериальными соотношениями:  $d \lg i_F^m / d \lg v = 1$ ;  $dE^m / d \lg v = 0.118$  В и  $dE^m / d \lg i_F^m = 0.118$  В<sup>2</sup>, где  $i_F^m$  — плотность фарадеевского тока реакции в пике  $i_{F,E}$ -зависимости, расположенном при  $E^m$ , а  $v$  — скорость сканирования потенциала. Принципиально, что данные соотношения выполняются при любом, обычно *a priori* неизвестном типе адсорбционной изотермы. Природа адсорбата может быть установлена по характеру концентрационной зависимости пикового тока: в случае доминирующей адсорбции *Red*  $d \lg i_F^m / d \lg C_{Red} > 0$ , тогда как при доминирующей адсорбции *Ox* этот параметр должен быть равен нулю. При квазиравновесном течении анодной *Red, Ox*-реакции  $dE^m / d \lg v = 0.059$  В,  $dE^m / d \lg i_F^m = 0.059$  В, а влияние  $C_{Red}$  на  $i_F^m$  будет отсутствовать.

Обсудим условия применимости найденных в [12] диагностических критериев, учитывая, что в качестве *Red*-формы выступают анионы аминокис-

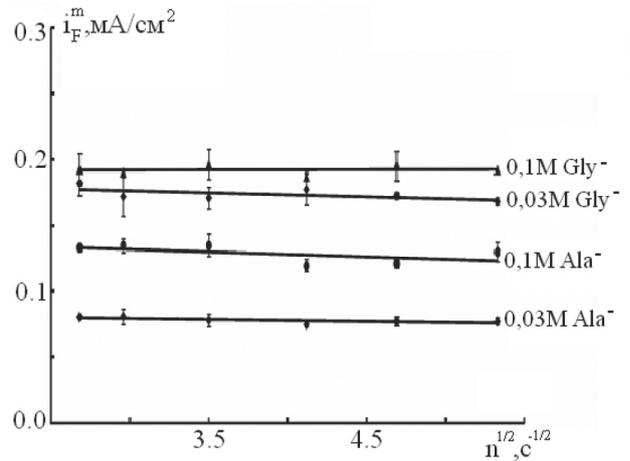


Рис. 2. Зависимость максимума тока электроокисления в растворе, содержащем Gly<sup>-</sup> и  $\alpha$ -Ala<sup>-</sup> от числа оборотов Pt-ВДЭ;  $v = 0,08$  В/с

лот. Их адсорбция на платине, как отмечалось выше, является недиссоциативной, а значение плотности тока в пике анодной кривой и его положение не зависят от скорости вращения Pt-ВДЭ (рис. 2). Последний результат, к тому же полученный в широком интервале скоростей сканирования потенциала, принципиально важен. Он означает, что само появление максимума тока на  $i, E(t)$ -зависимости не связано с жидкофазной диффузией реагентов или продуктов, а отражает особенности их адсорбционного накопления на электроде в полном соответствии с моделью процесса электроокисления, рассматриваемой в [12].

По величине заряда, пропущенного через систему при постоянном потенциале и данных об исходном и конечном содержании аминокислоты в среде, рассчитан выход по току процесса электроокисления. Оказалось, что как в опытах с глицином при  $E = 0.55$  В, так и  $\alpha$ -аланином при  $E = 0.44$  В, выход по току весьма близок к 100 %, что позволяет отождествить измеряемый ток с  $i_{F,E}$ , игнорируя побочные электродные процессы. Однако данный результат справедлив только при реализации «мягкого» режима окисления, протекающего, как и предполагалось в [4], с участием четырех электронов и сопровождаемого образованием CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и HCOO<sup>-</sup>.

Наличие аммиака в щелочных растворах (естественно в форме катиона аммония) после завершения процесса окисления глицина зафиксировано нами путем качественной реакции с реактивом Несслера по методике [13]. Для уточнения природы иных продуктов электроокисления глицина и  $\alpha$ -аланина в щелочной среде были получены *in-situ*

<sup>2</sup> Коэффициент переноса заряда  $\beta$  здесь принимается равным 1/2.

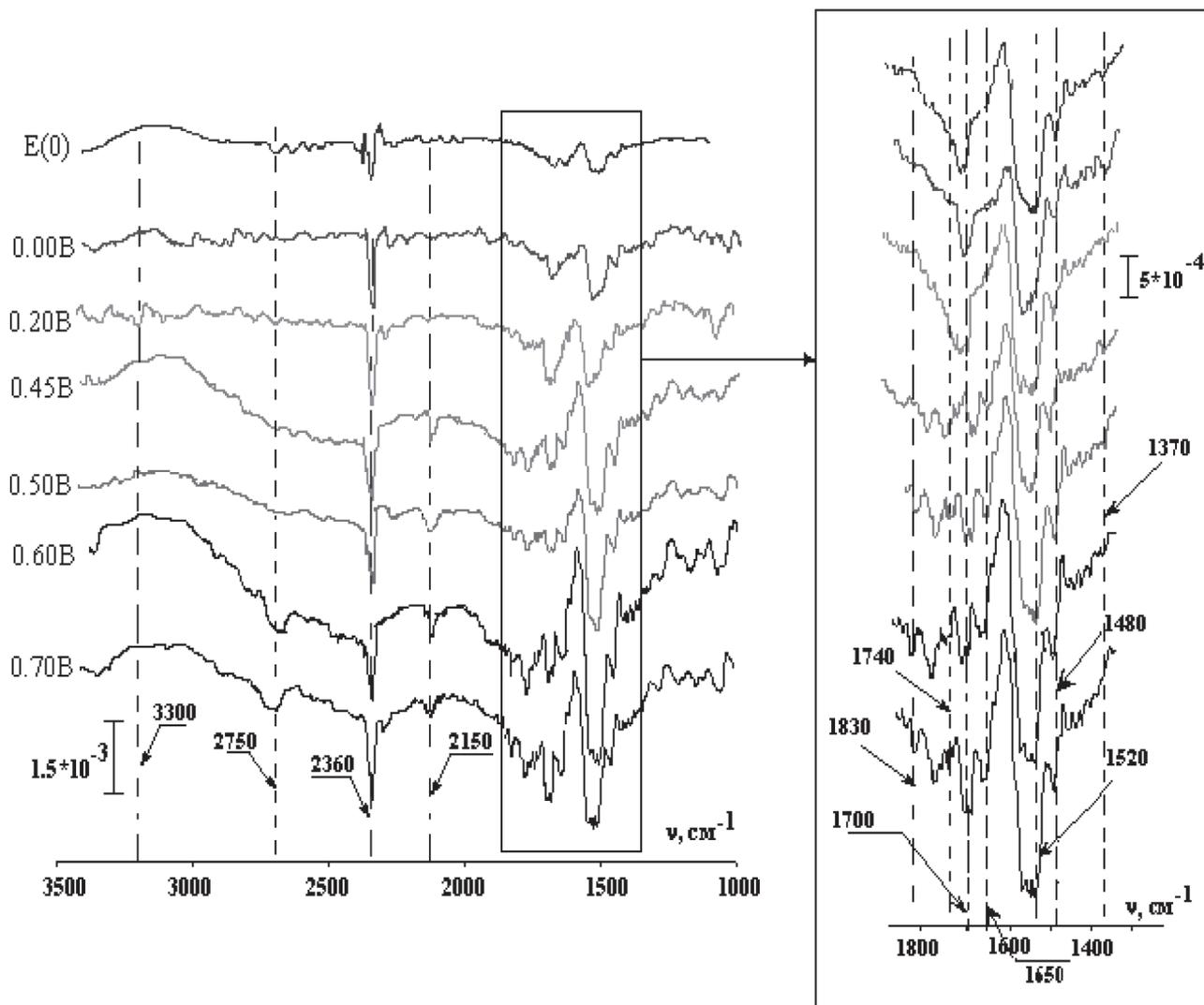


Рис. 3. ИК-спектры отражения, полученные в растворе 0,1М NaOH + 0,05М Gly<sup>-</sup> на гладкой Pt при различных потенциалах

ИК-спектры отражения на гладком, отполированном Pt-электроде в широкой области потенциалов (рис. 3); в опытах с α-аланином ИК-спектры в целом аналогичны.

До тех пор, пока потенциал электрода не достигает 0,25 В, отвечающему началу электроокисления глицина или 0,09 В — в случае α-аланина, в ИК-спектрах фиксируются полосы поглощения воды (1650 и 3300 см<sup>-1</sup>), депротонированной карбоксильной группы (1370 см<sup>-1</sup>), а также полосы, характеристические для аминокислот (1480, 1520 и 1740 см<sup>-1</sup>) и СО<sub>2</sub> (2360 см<sup>-1</sup>). Показательно, что относительные интенсивности перечисленных выше линий практически не зависят от потенциала электрода, а сами ИК-спектры полностью идентичны со спектром, снятом при потенциале разомкнутой цепи E(0).

Когда значение E достигает и превышает указанный выше уровень начала анодной деструкции аниона аминокислоты, в спектрах возникают новые линии, скорее всего связанные с образующимися в ходе электроокисления продуктами: формиат-ионами (1690 см<sup>-1</sup>), а также адсорбированными CN<sup>-</sup> (2150 см<sup>-1</sup>) и СО (1830 см<sup>-1</sup>). Подчеркнем, что относительная интенсивность этих линий теперь уже заметно увеличивается с ростом потенциала рабочего электрода, хотя и в разной степени (рис. 4); во всех случаях такие изменения вполне значимы. В то же время интенсивность линий, характеристических для Gly<sup>-</sup>, Ala<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O и СО<sub>2</sub> меняется крайне незначительно<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Скорее всего общее количество данных веществ в относительно тонком слое раствора, примыкающем к электроду, мало изменяется за счет электроокисления и снижения поверхностной концентрации, поскольку толщина адсорбционного

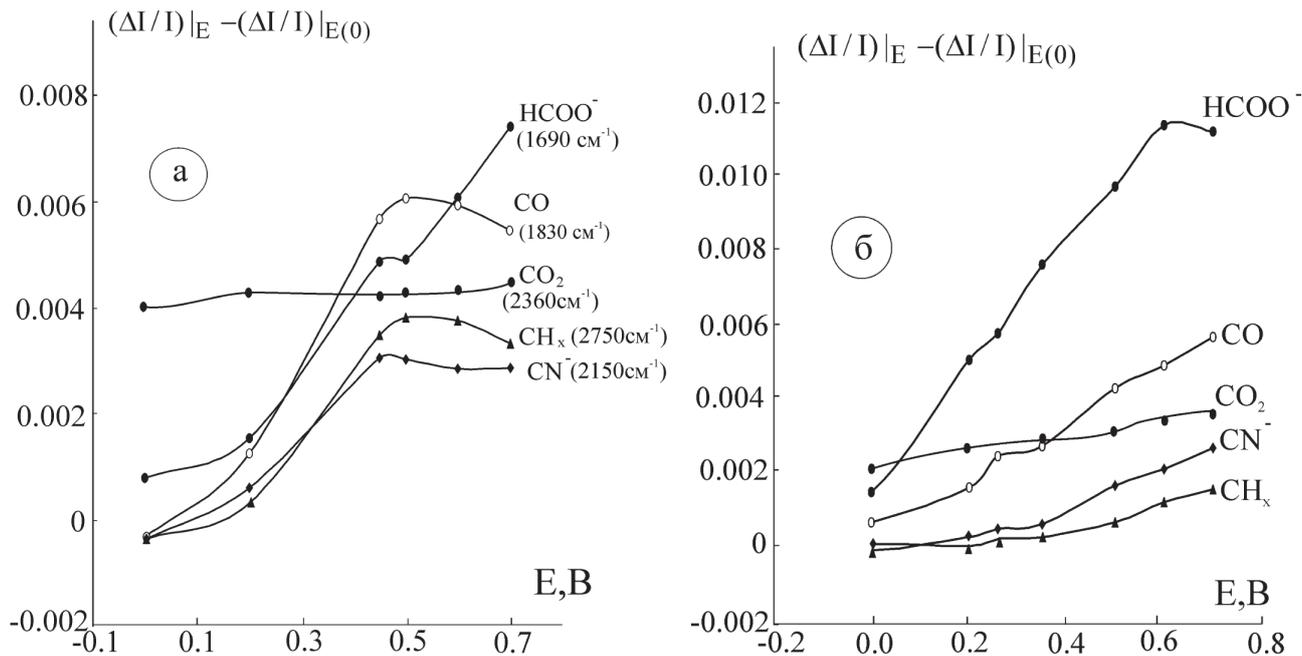


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности характеристичных линий продуктов электроокисления Gly<sup>-</sup> (а) и α-Ala<sup>-</sup> (б) в ИК-спектрах с потенциалом

Наличие в ИК-спектре линии, отвечающей HCOO<sup>-</sup>, принципиально, ибо доказывает корректность проведенной оценки выхода по току процессов анодной деструкции анионов аминокислот. В более широком плане этот результат подтверждает, на наш взгляд, справедливость предложенной в [4] четырехэлектронной схемы «мягкого» электроокисления аниона глицина и возможность ее применения к окислению аниона α-аланина. В тоже время запись стадий (2) и (3) несомненно требует уточнения. На это указывает появление в ИК-спектрах для Gly<sup>-</sup> и α-Ala<sup>-</sup>, полученных при потенциалах их анодного окисления, характерной полосы с  $\nu \sim 2750 \text{ см}^{-1}$ , связанной с накоплением на поверхности Pt каких-то адсорбированных частиц типа CH<sub>x</sub> ( $x = 1; 2$  или  $3$ ) [14], отсутствующих в общей схеме процесса; то же относится и к CN<sup>-</sup>-иону.

Таким образом, совокупность представленных выше опытных данных позволяет считать, что исходные допущения модели, используемой в [12] и лежащие в основе теории метода ЛВА, в целом соблюдены.

Зависимости  $i_F^m - \nu$ , построенные по результатам опытов на стационарном Pt-электроде, линейны; за редким исключением они экстраполируются в начало координат при всех изучаемых концен-

трациях анионов глицина и α-аланина (рис. 5а). Соответственно среднее значение параметра  $d \lg i_F^m / d \lg \nu$  близко к единице (табл. 1), что уже служит веским свидетельством в пользу кинетической схемы процесса электроокисления, включающей адсорбционные стадии.

Полученные данные позволяют полагать, что именно стадия (2) переноса первого электрона лимитирует процесс электроокисления обоих анионов. На это указывает практически полное совпадение наклонов теоретических и эксперименталь-

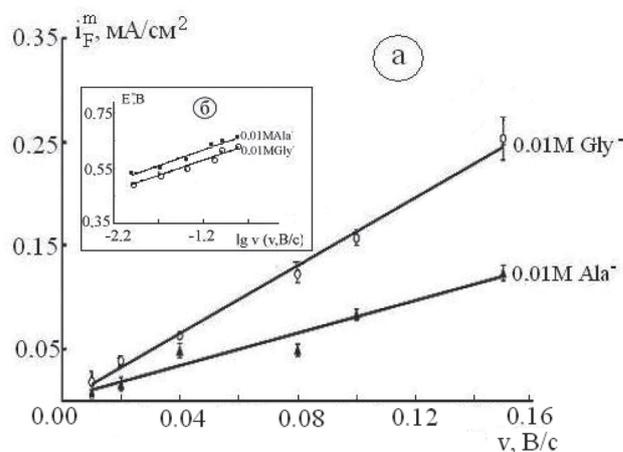


Рис. 5. Влияние скорости сканирования потенциала на величину пикового тока (а) и потенциал максимума анодной  $i, E(t)$ -зависимости (б)

сняя очень мала, а все эти соединения изначально присутствовали в среде в заметных количествах. Как пример, на рис. 4 приведены данные для CO<sub>2</sub>.

Таблица 1

Критериальные параметры процесса электроокисления Gly<sup>-</sup> (числ.) и α-Ala<sup>-</sup> (знам.), полученные методом ЛВА при концентрациях анионов: (1) — 0.005; (2) — 0.01; (3) — 0.015; (4) — 0.03 и (5) — 0.07 М

| Параметр                                 |     |     |     |     |                            |       |       |       |       |  |       |       |       |       |
|--|-----|-----|-----|-----|----------------------------|-------|-------|-------|-------|--|-------|-------|-------|-------|
| d lg i <sub>F</sub> <sup>m</sup> / d lgv |     |     |     |     | dE <sup>m</sup> / d lgv, В |       |       |       |       | dE <sup>m</sup> / d lg i <sub>F</sub> <sup>m</sup> , В |       |       |       |       |
| 1  | 2   | 3   | 4   | 5   | 1                          | 2     | 3     | 4     | 5     | 1  | 2     | 3     | 4     | 5     |
| 0.8                                      | 0.9 | 0.9 | 1.0 | 0.9 | 0.125                      | 0.123 | 0.120 | 0.114 | 0.115 | 0.119  | 0.126 | 0.118 | 0.115 | 0.148 |
| 0.9                                      | 0.9 | 0.8 | 1.0 | 1.0 | 0.128                      | 0.120 | 0.123 | 0.125 | 0.120 | 0.103  | 0.120 | 0.104 | 0.128 | 0.120 |

но полученных линейных E<sup>m</sup>, lgv-зависимостей (рис. 5б): среднее значение dE<sup>m</sup>/d lgv составило 0.119 ± 0.015 В для глицина и 0.123 ± 0.010 В для α-аланина. Выполняется и второй диагностический критерий необратимости стадии перехода заряда: опытные зависимости E<sup>m</sup> от lg i<sub>F</sub><sup>m</sup> также оказались линейны в широкой области концентраций аминокислот. Их наклоны (табл. 1) в пределах погрешности опыта неплохо совпадают с теоретическим, равным 0.118 В, отвечающем замедленной стадии ионизации с n = 1 и β = 0.5, составляя в среднем 0.125 ± 0.015 В и 0.115 ± 0.010 В для Gly<sup>-</sup> и Ala<sup>-</sup> соответственно. Ясно, что все последующие электрохимические стадии электроокисления анионов обеих аминокислот являются квазиравновесными, что позволяет формально объединить их в одну трехэлектронную стадию (3); детализация ее структуры требует иных подходов и экспериментальных методов.

Веским свидетельством в пользу заключения об участии в процессе электроокисления анионов аминокислот, находящихся в адсорбированном состоянии, т.е. реализации т.н. «поверхностной» электрохимической реакции [15], служат результаты, полученные методом ЛВА на Pt(Pt)-электроде после адсорбции на нем глицина с последующим сливом раствора и тщательной отмывкой поверхности. В серии этих экспериментов поддерживали E<sub>адс</sub> = 0.04 В, а τ<sub>адс</sub> изменяли таким образом, чтобы обеспечить различное исходное заполнение поверхности платины анионом глицина. Оказалось, что форма анодной i, E-зависимости, снятой при окислении Gly<sup>-</sup> из адсорбированного состояния, сохраняется неизменной (рис. 1а). Значения i<sub>F</sub><sup>m</sup> и E<sup>m</sup>, полученные при условии Θ<sub>Gly</sub><sup>-</sup> = const, увеличивается с v в полном соответствии с теоретическими критериями обсуждаемой модели процесса (рис. 6), при этом d lg i<sub>F</sub><sup>m</sup> / d lgv = 1, а dE<sup>m</sup> / d lgv = 0.135 ± 0.007 В.

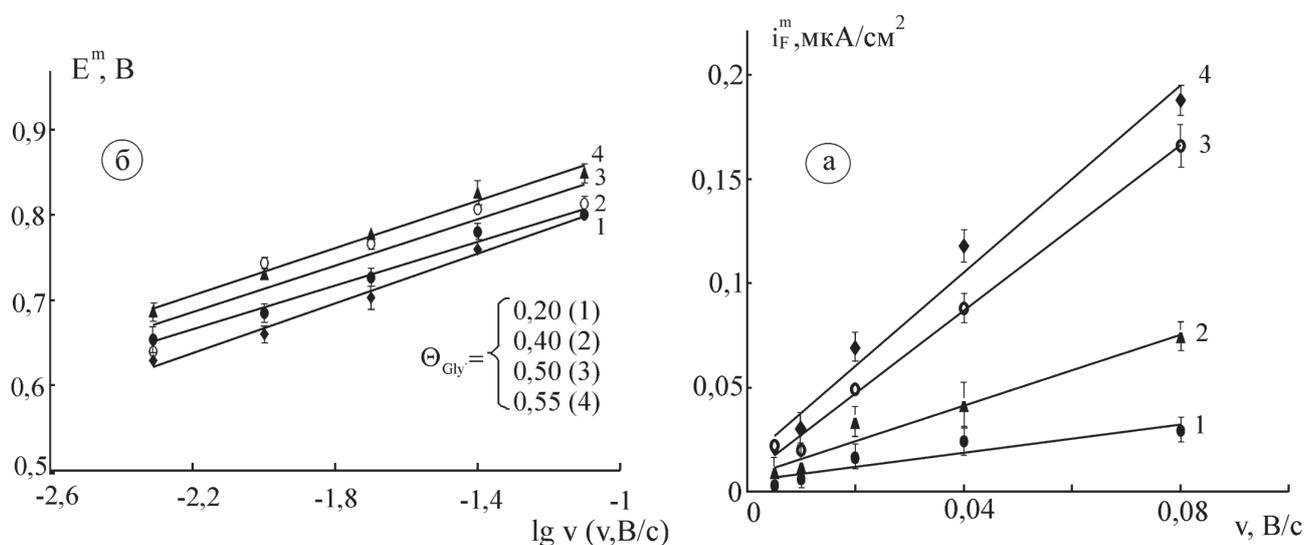


Рис. 6. Влияние скорости сканирования потенциала на величину тока (а) и потенциала (б) в максимуме вольтамперограммы при анодном окислении Gly<sup>-</sup> из адсорбированного слоя на Pt(Pt)

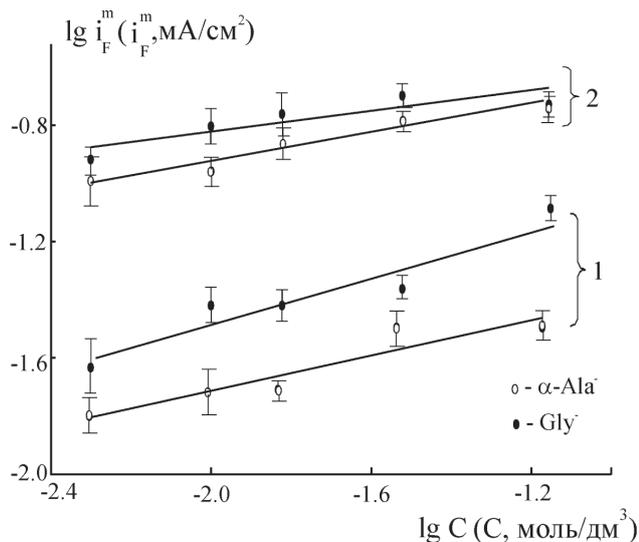


Рис. 7. Влияние концентрации аниона аминокислоты на пиковый ток электроокисления при  $v = 0,02$  (1) и  $0,10$  В/с (2)

Видно, что при фиксированной скорости сканирования потенциала величина  $i_F^m$  увеличивается с ростом  $\Theta_{Gly^-}$ . Особо следует отметить, что  $i_F^m$  не зависит от изменений в  $C_{Gly^-}$  и  $\tau_{адс}$  на предварительной стадии адсорбционного накопления аминокислоты, если сочетание этих параметров обеспечивает получение одной и той же степени заполнения поверхности электрода анионами глицина. Последнее еще раз указывает, что скорость анодной деструкции  $Gly^-$  определяется именно его поверхностным, а не объемным содержанием.

Показательны данные о характере влияния концентрации анионов глицина и  $\alpha$ -аланина на значение тока в максимуме вольтамперограммы, полученные в широком интервале значений  $v$  (рис. 7). С ростом концентрации  $i_F^m$  (а также токи, полученные при иных потенциалах электроокисления, предшествующих достижению  $E^m$ ) увеличиваются. Соответственно средняя, по интервалу  $v$ , величина параметра  $d \lg i_F^m / d \lg C_{AK^-} > 0$ , составляя  $0.28 \pm 0.08$  ( $Gly^-$ ) и  $0.27 \pm 0.08$  ( $\alpha-Ala^-$ ). Данный результат, как показано в [12], может наблюдаться только в случае, когда доминирующей адсорбированной формой является *Red*, т.е. анион глицина или  $\alpha$ -аланина, причем их окисление осуществляется кинетически необратимо, как то и установлено нами выше. Одновременно полученные данные указывают, что осложняющее влияние адсорбции продуктов «мягкого» электроокисления  $Gly^-$  и  $\alpha-Ala^-$  на кинетику процесса фактически отсутствует, а значит поверхностная концентрация таких продуктов скорее всего мала.

В [12] теоретически получена зависимость  $i_F^m$  от мольной доли адсорбата  $X$  для случая, когда его адсорбция осуществляется в рамках темкинской модели, а стадия перехода заряда является кинетически необратимой:

$$i_F^m = \frac{\beta n F}{f R T} v q_{mon} \frac{\ln[K_a(0)(X/(1-X))]}{1 + \beta \ln[K_a(0)(X/(1-X))]}, \quad (4)$$

Используя (4) и данные, представленные на рис. 7, численно рассчитаны<sup>4</sup> значения константы адсорбционного равновесия  $K_a(0)$ , отвечающие условию  $\Theta \rightarrow 0$ , а также заряда  $q_{mon}$ , затрачиваемого на образование монослоя  $Gly^-$  и  $\alpha-Ala^-$ . Средние значения этих параметров таковы:  $\ln K_a(0)_{Gly^-} = 10.48 \pm 0.40$ ;  $\ln K_a(0)_{Ala^-} = 9.71 \pm 0.34$  и  $q_{mon}(Gly^-) = 0.460$  мКл/см<sup>2</sup>;  $q_{mon}(Ala^-) = 0.285$  мКл/см<sup>2</sup>.

Следует отметить, что заряд  $q_{mon}$ , найденный для анионов обеих аминокислот, близок к значениям  $q_{mon}(H) = 0.210$  мКл/см<sup>2</sup> и  $q_{mon}(O) = 0.420$  мКл/см<sup>2</sup>. На наш взгляд, это может косвенно свидетельствовать об одноцентровом характере адсорбции анионов глицина и  $\alpha$ -аланина на платине, сопровождаемой, по всей видимости, вытеснением одной молекулы воды. При этом адсорбция аниона  $Gly^-$  более выражена, т.к. значение  $K_a(0)$  для него вдвое выше, чем у  $\alpha-Ala$ .

## ВЫВОДЫ

1. Процесс электроокисления аниона  $\alpha$ -аланина на Pt-электроде в щелочной среде начинается уже в двойнослойной области потенциалов, в то время как анодное окисление аниона глицина происходит главным образом в области потенциалов адсорбции кислорода. Вплоть до начала выделения молекулярного кислорода окисление как глицина, так и  $\alpha$ -аланина является «мягким» и идет с отщеплением четырех электронов, при этом выход по току близок к 100%. Хотя основными продуктами анодного окисления анионов обеих аминокислот являются:  $HCOO^-$ ,  $NH_3$  и  $CO_2$ , зафиксировано появление также  $CO$ ,  $CN$  и частиц типа  $CH_x$  ( $x = 1; 2$  или  $3$ ).

2. Электроокисление анионов глицина и  $\alpha$ -аланина на платине осуществляется из адсорбированного состояния и лимитируется первой одноэлектронной стадией. В щелочном растворе не происходит адсорбционного накопления продуктов реакции в количествах, способных повлиять на кинетику процесса. Анодное окисление глицина в сравнении с  $\alpha$ -аланином протекает с более высокой скоростью.

<sup>4</sup> Фактор энергетической неоднородности поверхности платины  $f$  принимали равным 22.5 и 15.0 для  $Gly^-$  и  $Ala^-$  соответственно [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богдановская В.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 441.
2. Баканина Ю.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. С. 897.
3. Туманова Е.А., Сафронов А.Ю. // Электрохимия. 1998. Т.34. №2. С. 170.
4. Ogura K., Kabayashi M., Nakayama M., Miho Y. // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 449. P. 101.
5. Досон Р. Справочник биохимика. Киев.: Наукова думка, 1971. С.108.
6. Карташова Т.В., Введенский А.В., Бобринская Е.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т.7. № 3. С. 255.
7. Карташова Т.В., Петренко Е.В., Бобринская Е.В., Введенский А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып. 4. С.1399.
8. Карташова Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2007. 203 с.
9. Бобринская Е.В., Введенский А.В., Карташова Т. В., Кирилова Л.А. // Вестник ВГУ. 2007. Т.1. № 1. С. 7.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Наука, 2001. 263с.
11. Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф., Румянцев Н.Ф. // Химико-фарм. журн. 1988. № 6. С. 42.
12. Введенский А.В., Карташова Т.В., Бобринская Е.В. // Конденсированные среды и межфазные границы 2006. Т.8. № 4. С. 264.
13. Степанов Г.Р. Качественный химический микроанализ неорганических веществ. Минск.: Высшая школа, 1971. 280 с.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1957. 444 с.
15. Laviron E.A. // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 63. P. 245.

---

**Введенский Александр Викторович** — заведующий каф. физической химии Воронежского госуниверситета; тел. (4732) 208-538

**Бобринская Елена Валерьевна** — доцент каф. физической химии Воронежского госуниверситета; тел. (4732) 208-538

**Карташова Татьяна Викторовна** — инженер каф. физической химии Воронежского госуниверситета; тел. (4732) 208-538

**Vvedenskii Alexander V.** — professor, head of chair of Physical Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

**Bobrinskaja Elena V.** — associate professor, chair of Physical Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538, e-mail: elena173.68@mail.ru

**Kartashova Tatyana V.** — eng. of chair of Physical Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538, e-mail: tanya-kartashova@mail.ru