

Н.В.Чоренька

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2,3-ДИМЕРКАПТОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И МОДИФИКАЦИЯ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА *

Изучено анодное окисление дитиола 2,3-димеркаптопропионовой кислоты (ДМПК, $C_3H_6O_2S_2$) на платиновом гладком электроде в 1М водном растворе перхлората натрия. Определены потенциалы окисления ДМПК в зависимости от скорости развертки напряжения. Предложен электрохимический метод модификации платинового электрода ДМПК. Показано, что образующаяся ковалентная связь платина–дитиол $Pt-(S)_2-C_3H_4O_2$ при электрохимической модификации более прочно удерживает анионы дитиола по сравнению с хемосорбцией.

ВВЕДЕНИЕ. Чувствительность и селективность таких современных методов электрохимического анализа как вольтамперометрия органических и неорганических соединений [1–4], электрокатализ [5, 6], моделирование разнообразных биосенсоров [7–10] и другие можно повысить, используя модифицированные электроды.

Под модификацией твердого электрода подразумевается химическое или электрохимическое воздействие на его поверхность с целью приобретения новых свойств и, как следствие, изменение вольт-амперного отклика. Это может быть адсорбция (хемосорбция) на поверхности электрода, химическое присоединение модификатора с образованием ковалентных связей или электрохимический синтез на поверхности электрода [2, 6].

Тиолы ($R-SH$) часто используются как якорные группы [11–15] для поверхностной модификации электродов различными функциональными группами. Они же отвечают за фиксацию модификатора.

Цель данной статьи — изучение анодного окисления 2,3-димеркаптопропионовой кислоты и получение электрохимически модифицированного платинового электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе использовали 2,3-димеркаптопропионовую кислоту (ДМПК) (схема 1), которая состоит из С3 углеродного скелета, карбоксильной и двух тиольных групп $C_3H_6O_2S_2$ ($Mr = 138 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) и является дитиолом. ДМПК растворима в воде, что позволяет проводить ее

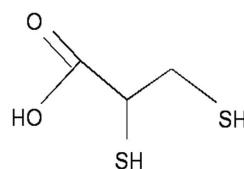


Схема 1

анодное окисление в водном растворе при комнатной температуре. Для этого использовали электродлит, состоящий из $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ДМПК, растворенной в водном растворе 1 М $NaClO_4$ (рН 2.5). Дитиол окисляли на гладком платиновом ($d = 1 \text{ мм}$) электроде. Электрод сравнения — хлор-серебряный ($Ag/AgCl/KCl$), а платиновая проволока — вспомогательный электрод. Перед началом записи ЦВА ячейку продували аргоном в течение 5 мин, объем электролита — 5 мл. Вольт-амперные зависимости регистрировали с помощью потенциостата 797 VA Computrace фирмы Metrohm (Швейцария).

Для модификации дитиолом в качестве электрода использовали платиновую пластинку площадью 4.5 см^2 . Вольт-амперные зависимости в этом случае записывали при более высоких плотностях тока с помощью потенциостата IPC-pro (“Вольта”, Санкт-Петербург).

Электрохимическое окисление ДМПК на платиновом электроде исследовали методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Для этого были записаны циклические вольтамперограммы (ЦВА) фона и окисления ДМПК на платиновом электроде при скоростях развертки потенциала от 50 до $500 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 1).

* Работа выполнена при поддержке гранта IRSES, проект №295160.

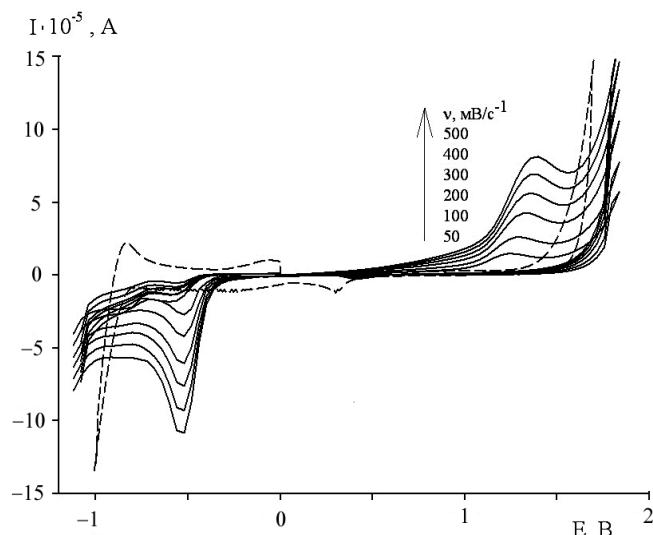


Рис. 1. ЦВА ДМПК на платиновом электроде в зависимости от скорости развертки потенциала v . Пунктир — ЦВА фонового электролита без дитиола ($100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$).

На ЦВА $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ДМПК в 1 М NaClO_4 на платиновом электроде наблюдаются анодный и катодный пики (отсутствуют на ЦВА фона), которые намного отдалены друг от друга по потенциалам. Величина энергетической щели между анодным и катодным потенциалами $\Delta(E_{pa} - E_{pc})$ свидетельствует о термодинамической необратимости процесса окисления ДМПК на платиновом электроде. Потенциал анодного пика при увеличении скорости развертки сдвигается в положительную область, а потенциал катодного пика остается постоянным.

Для необратимых электрохимических процессов потенциал пика (E_p) является сложной функцией константы скорости электродной реакции, коэффициента переноса (α), числа электронов (n) и скорости развертки потенциала (v) [16]. Графически из зависимости E_{pa} от $\ln v$ по тангенсу угла наклона прямой можно определить αn [17]. Из рис. 2 рассчитано среднее значение кажущегося коэффициента переноса заряда $\alpha' = 0.034$, что указывает на практически полную необратимость [16] процесса окисления ДМПК на платиновом электроде и объясняет вид полученных ЦВА.

Основные вольт-амперные характеристики процессов окисления и восстановления на платиновом электроде в исследуемом сантимольном электролите ДМПК на одномолярном фоне перхлората натрия приведены в табл. 1.

Зависимость анодного пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала прямолинейна (рис. 3,а), а экстраполяция прямой на ось ординат отсекает некоторый участок тока $I = -1.731 \cdot 10^{-5} \text{ А}$, отвечающий за прохождение химической реакции наряду с реакцией переноса заряда. Такая зависимость указывает на смешанный диффузионно-кинетический контроль электродного процесса, осложненный прохождением химической гетерогенной реакции. Для уточнения предшествующей или последующей наблюдаемой химической реакции рассмотрено отношение анодного пика к катодному в зависимости от скорости развертки потенциала (рис. 3,б). Вид полученной кривой в форме максимума, выходящего на плато, указывает на необратимую

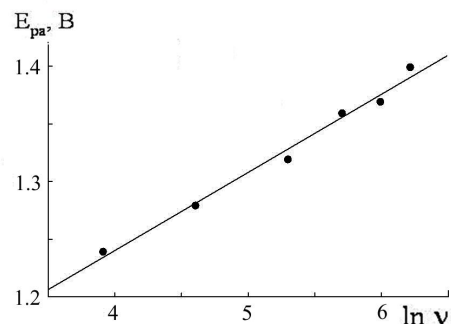


Рис. 2. Зависимость потенциала анодного пика E_{pa} от $\ln v$ при окислении ДМПК на платиновом электроде.

Т а б л и ц а 1

Вольт-амперные характеристики окисления-восстановления ДМПК при различных скоростях развертки потенциала

$v, \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$	$E_{pa}, \text{ В}$	$I_{pa} \cdot 10^5, \text{ А}$	$-E_{pc}, \text{ В}$	$-I_{pc} \cdot 10^5, \text{ А}$	$\Delta(E_{pa} - E_{pc}), \text{ В}$	$(I_{pa}/I_{pc}) \cdot 10^5$
50	1.239	1.462	0.519	2.738	1.759	0.5339
100	1.279	2.588	0.519	4.205	1.799	0.6155
200	1.319	4.239	0.519	6.072	1.839	0.6980
300	1.359	5.625	0.519	7.634	1.879	0.7369
400	1.369	6.901	0.519	9.313	1.889	0.7410
500	1.399	8.122	0.519	10.857	1.919	0.7481

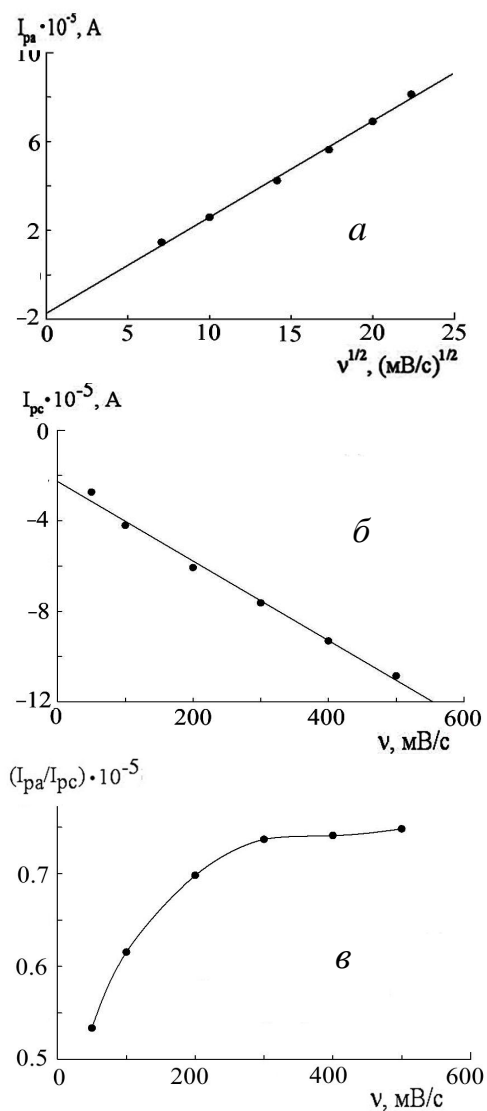


Рис. 3. Зависимость тока пиков анодного I_{pa} от $v^{1/2}$ (а), катодного I_{pc} от v (б) и функция соотношения I_{pa} к I_{pc} при различных скоростях развертки потенциала v (в) в реакции окисления ДМПК на платиновом электроде.

химическую реакцию, следующую за переносом электрона [17].

На основании роста токовых соотношений в зависимости от скорости развертки потенциала можно судить о слабой адсорбции ДМПК при адсорбируемости продуктов электрохимической реакции [17] на платиновом аноде. При сильной адсорбции молекул дитиола на анодной кривой наблюдался бы дополнительный пик [1].

Прямолинейная зависимость тока в пике на

катодной кривой ЦВА от скорости, а не от корня квадратного из скорости развертки потенциала также свидетельствует о наличии адсорбции продуктов реакции [1]. Участок катодного тока $I = -2.266 \cdot 10^{-5} A$, отсекаемый на оси ординат (рис. 3, б), указывает на присутствие химической реакции, подобной той, что протекает при прохождении анодной реакции.

Учитывая полученные данные, можно утверждать, что на платиновом электроде реакция окисления ДМПК в водном растворе электролита состоит из непосредственно электрохимической реакции и последующей гетерогенной химической, что согласуется с данными работ [18, 19]. Происходит необратимое окисление дитиола и при этом продукты окисления хемосорбируются на поверхности платины [20]. При реверсе тока в отрицательном направлении это проявляется в наличии катодного пика (рис. 1), ток которого зависит прямолинейно (рис. 3, б), а потенциал не зависит от скорости развертки потенциала (табл. 1).

Такое поведение продуктов окисления ДМПК на платиновом электроде дает возможность получения модифицированного электрода. Электрохимическая модификация заключалась в 15-кратном циклическом окислении ДМПК на платиновом электроде в виде пластинки размером $1.5 \times 1.5 \text{ см}^2$. Для сравнения проведена химическая модификация, под которой подразумевается выдерживание платинового электрода в растворе электролита на протяжении 4 ч без подачи напряжения. После модификации каждым из предложенных методов электроды промывали бидистиллированной водой и сушили. После высушивания на модифицированных электродах записывали катодные вольтамперограммы в 1 М NaClO_4 и сравнивали их с I, E -кривой, полученной на немодифицированном платиновом электроде (рис. 4).

На платиновом электроде, модифицированном ДМПК как электрохимическим (рис. 4, кривые 1 и 1'), так и химическим (кривые 2 и 2') методом, катодный процесс выделения водорода характеризуется большим перенапряжением, чем на немодифицированном электроде (кривая 3). Проведя касательную к катодной кривой и опустив ее на ось потенциалов, получим перенапряжение η , В выделения водорода. Значения η для каждой из полученных кривых приведены в табл. 2.

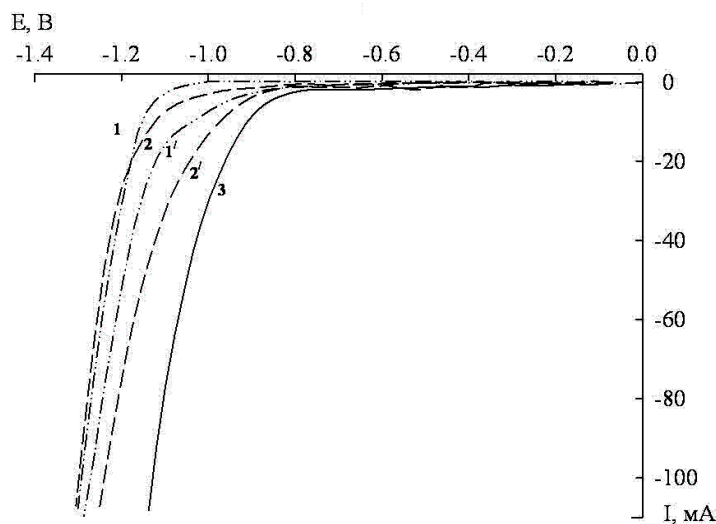


Рис. 4. Катодные вольтамперограммы выделения водорода из 1 М NaClO₄ на немодифицированном (3) платиновом электроде и на модифицированном ДМПК электрохимическим (1, 1') и химическим методами (2, 2').

Торможение катодного процесса на кривых 1, 1' и 2, 2' по сравнению с кривой 3 свидетельствует о присутствии слоя дитиола на платиновой пластинке, то есть подтверждает получение модифицированного электрода. Интересным является тот факт, что вольт-амперные кривые 1 и 2, записанные на электрохимически и химически модифицированных электродах, практически совпадают. Это позволяет провести сравнительную характеристику по изменению перенапряжения в зависимости от количества проведенных катодных циклов на полученных модифицированных электродах. Вольтамперограмму выделения водорода на модифицированных электродах записывали до начала искажения ее первоначального вида. Необходимо подчеркнуть, что на электрохимически модифицированном электроде было записано 10 катодных вольтамперограмм без их искажения, в то время как на химически модифицированном электроде — только 5 кривых, после которых *I*,*E*-кривая теряла свой изначальный вид. Таким способом было установлено количество рабочих циклов. На рис. 4 для сравнения приведены 10-я и 4-я катодные кривые выделения водорода на электрохимически и химически модифи-

цированных электродах соответственно. Для удобства и наглядности эксперимента разницу в потенциалах между 1-й и 10-й для электрохимически, 1-й и 4-й — для химически модифицированных электродов рассчитывали при одинаковой силе тока -0.6 мА. Из значений, приведенных в табл. 2, видно, что разница между кривыми 2' и 2 составляет 83 мВ (1.255–1.172 В), а между кривыми 1' и 1 — 33 мВ (1.245–1.212 В). Следовательно, химически модифицированный платиновый электрод выдерживает до 4, а электрохимически модифицированный — до 10 циклов, разница между изначальной вольт-амперной кривой и *n*-й говорит о потере слоя ДМПК в процессе протекания катодной реакции.

Электрохимическая модификация платинового электрода путем анодного окисления ДМПК представлена на схеме 2. Молекула ДМПК из объема электролита [C₃H₄O₂-(SH)₂]_v под действием процесса диффузии подходит к электроду, на поверхности которого происходит последовательная потеря первого [C₃H₄O₂-(SH)-SH^{•+}]_{surf} и второго электронов с образованием катион-радикала [C₃H₄O₂-SH^{•+} SH^{•+}]_{surf}. Последующая необратимая химическая реакция депротонирования является гетерогенной и протекает на поверхности электрода, а не в объеме электролита. Это связано с тем, что при данном pH 2.5 тиольная группа практически не диссоциирует [21, 22]. Отрыв одного протона [C₃H₄O₂-SH^{•+} S[•]]_{surf}, а затем и второго генерирует дитиильный радикал [C₃H₄O₂-S[•]S[•]]_{surf}, обладающий высокой реакционной активностью, что способствует обра-

Т а б л и ц а 2

Вольт-амперные характеристики выделения водорода из 1 М NaClO₄ на немодифицированном и модифицированных ДМПК платиновых электродах (см. рис. 4)

Электрод	-η, В	I = -0.6 мА	
		-E, В	Δ(E _{Pt} -E _{Pt мод}), В
Pt _{эл/хим.мод} , 1-й цикл (кр.1)	1.146	1.245	0.175
Pt _{эл/хим.мод} , 10-й цикл (кр.1')	1.101	1.212	0.142
Pt _{хим.мод} , 1-й цикл (кр.2)	1.161	1.255	0.185
Pt _{хим.мод} , 4-й цикл (кр.2')	1.046	1.172	0.102
Pt (кр.3)	0.960	1.070	0.000

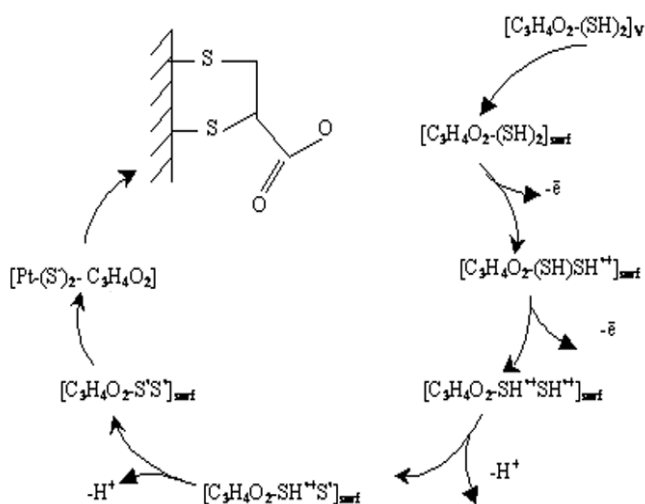


Схема 2.

зованию связи с поверхностными слоями электрода $[Pt-(S)_2-C_3H_4O_2]$.

По количеству проведенных циклов катодного выделения водорода на модифицированных электродах косвенно можно предположить, что при электрохимической модификации анионы дитиола более прочно удерживаются на поверхности платинового электрода. Это можно объяснить следующими факторами. Образующиеся при анодном окислении ДМПК дитиольные радикалы обладают повышенной реакционной активностью [23, 24]. В то же время при значительных положительных потенциалах на платине начинают появляться поверхностные окислы [25], что способствует образованию связи с верхним слоем платинового анода. В случае химической модификации дитиольные радикалы не образуются, имеет место лишь хемосорбция молекул ДМПК на гладком платиновом электроде.

С учетом полученных результатов можно предложить циклическое окисление ДМПК как метод электрохимической модификации платинового электрода дитиолом. По сравнению с химической модификацией электрохимический метод быстр и более эффективен. Модифицированный дитиолом платиновый электрод (схема 2) имеет свободную карбоксильную группу, к которой в дальнейшем могут быть привиты исследуемые молекулы (белки, ферменты и пр.), что актуально для изучения различных медико-биологических систем.

РЕЗЮМЕ. Вивчено анодне окислення дитіолу 2,3-димеркаптопропіонової кислоти (ДМПК) на платиновому електроді в 1 М водному розчині перхлорату натрію. Визначено потенціали окислення ДМПК у залежності від швидкості подачі напруги. Запропоновано електрохімічний метод модифікації платинового електрода ДМПК. Показано, що утворений зв'язок платина—дитіол $Pt-(S)_2-C_3H_4O_2$ при електрохімічній модифікації міцніше утримує аніони дитіолу в порівнянні з хемосорбцією.

SUMMARY. The anodic oxidation of 2,3-dimercaptopropionic acid (DMPA) at Pt electrode in 1M $NaClO_4$ has been study. The potential of the oxidation of DMPA at Pt electrodes has been determined depending on the speed of the sweep voltage. Proposed the electrochemical method modifications of Pt electrode of DMPA. It was shown that a bond platinum-dithiol $Pt-(S)_2-C_3H_4O_2$ formed by electrochemical modification more firmly holds anions dithiol compared to chemisorptions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. // Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, Бином, 2003.
2. Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. // Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. -М.: Мир, Бином, 2010. -С. 18—49.
3. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-рено Р. Электрохимия. -М.: РИЦ "Техносфера", 2008. -С. 342—348.
4. Katz E., Shipway A.N., Willner I. Медиаторы электронного переноса. -Гл.10. <http://chem.kcn.ru/science/Katz1/Content.htm>
5. Берберова Н.Т., Смоляков И.В., Охлобыстин А.О. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). -2005. -**XLIX**, № 5. -С. 67—74.
6. Тарасевич М.П., Богдановская В.А. // Успехи химии. -1987. -**56**, № 7. -С. 1139—1166.
7. Жауэн Ж. // Биометаллоорганическая химия. -М.: Мир, Бином, 2009. -С. 214—226.
8. Будников Г.К. // Соросовский образоват. журн. -1996. -№ 12. -С. 26—32.
9. Преснова Г.В., Рубцова М.Ю., Егоров А.М. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). -2008. -**LII**, № 2. -С. 60—65.
10. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. // Там же. -2008. -**LII**, № 2. -С. 92—100.
11. Ромашкина Р.Б., Должикова В.Д., Белоглазкина Е.К. и др. // Вестн. Моск. ун-та. -2008. -Сер. 2. Химия. -**49**, № 5. -С. 323—327.
12. Jaegeun Noh, Eisuke Itso, Mashahiko Hara // J.colloid and interface science. -2010. -**324**, № 2. -P. 513—517.

13. Ferratio A., Scaramuzza M., Pasqualotto E. et al. // J.electroanalyt. chem. -2013. -**689**, № 5. -P. 57—62.
14. Voloshin Y. Z., Belov A.S., Varzatskii O.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2009. -**362**, № 9. -P. 2982—2988.
15. Pchelintsev N.A., Vakurov A., Hays H.H., Miller P.A. // Electrochem. Acta. -2011. -**56**, № 6. -P. 2696—2702.
16. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Электрохимия. -М: Колос С, 2006. -С. 508—511.
17. Гороховская В.И., Гороховский В.М. // Практикум по электрохимическим методам анализа. -М: Высш. шк., 1983. -С. 42—45.
18. Шинкарь Е.В. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Астрахань, 2012.
19. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Разуева А.В. // Вестн. Астраханского гос. техн. ун-та. -2005. -Химия. -**29**, № 6. -С. 29—34.
20. Дамаскин Б.Б. // Практикум по электрохимии. -М: Высш. шк., 1991. -С. 182—199.
21. Лейтес Е.А., Катюхин В.Е. // Изв. Астраханского гос. техн. ун-та. -Химия. -2001. -**3**, № 21. -С. 28—31.
22. Дорожко Е.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 2010.
23. Смолянинов И.В., Полякова Н.В., Берберова Н.Т. // Вестн. Астраханского гос. техн. ун-та. -Химия. -2008. -**47**, № 6. -С. 16—22.
24. Anthony Casare // MacMillan Group Meeting. -2011. http://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings/ADC_Radical-Cations.pdf.
25. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. // Электрохимия. -М.: Мир, 1977. -С. 381—383.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 18.03.2014