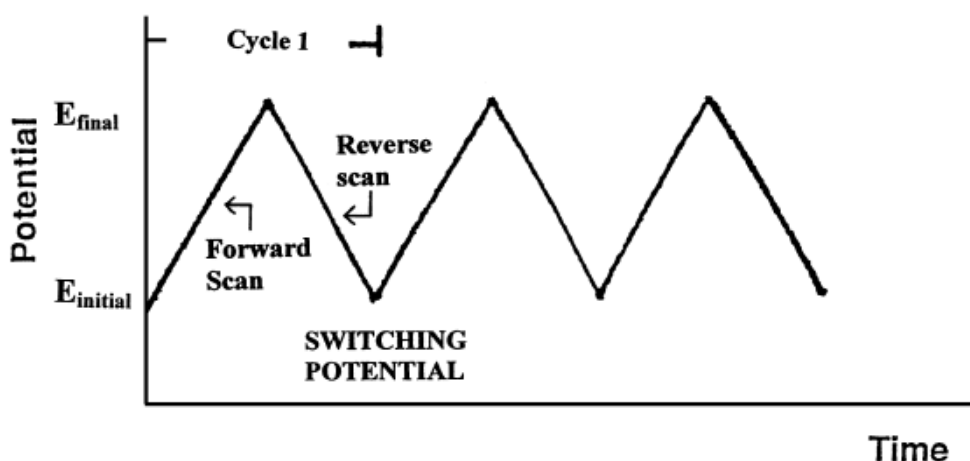


Циклична волтаметрија

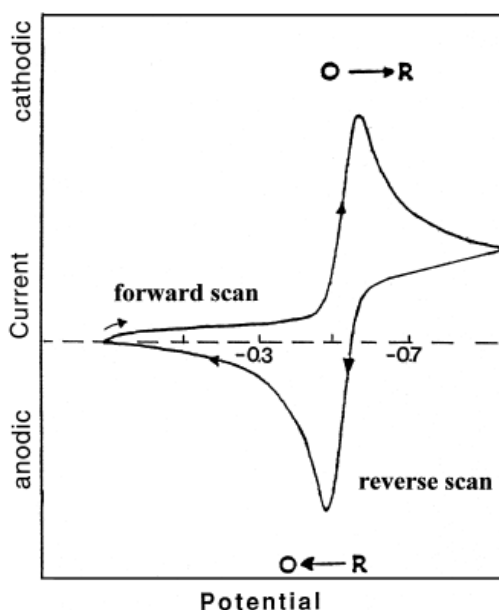
Цикличната волтаметрија (англиски назив *cyclic voltammetry* (CV))) е најчесто употребувана техника за проучување на електрохемиските реакции. Моќта на цикличната волтаметрија произлегува од нејзината способност за карактеризација на електродните реакции во смисла на нивната термодинамика, кинетика, кинетиката на хемиските реакции кои се спрегнати со електродните реакции, како и за проучување на процесите на адсорпција на електроактивните супстанции. Најчесто CV е првиот експеримент кој се изведува при електрохемиските проучувања. Воглавно, таа овозможува брзо определување на редокс потенцијалите на електроактивните компоненти и проценка на влијанието на медиумот во кој се изведува експериментот.

Во CV се применува линеарна промена на потенцијалот на стационарната работна електрода (во раствор кој не се меша) користејќи триаголна форма на функцијата потенцијал-време (слика 1). Во зависност од податоците кои ни се потребни, може да се користат единечни или повеќекратни потенцијални циклуси. За време на промената на потенцијалот, потенциостатот ја мери струјата како резултат на приложениот потенцијал. Дијаграмот што ја прикажува струјата како функција од потенцијалот се нарекува цикличен волтамограм. Цикличниот волтамограм е сложена функција од времето како и од голем број други физички и хемиски параметри.



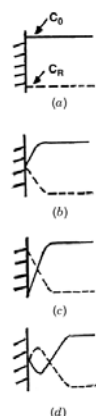
Слика 1. Облик на експериментален сигнал (потенцијал-време) во циклична волтаметрија.

Сликата 2 го илустрира очекуваниот одговор за реверзибилен редокс пар (реверзибилна електродна реакција) за време на единечен потенцијален циклус, кој се состои од директен и повратен потенцијален полуциклус. Во дадениот пример, е претпоставено дека на почетокот од експериментот во растворот на електролитот е присутен само оксидираниот облик **O** на електроактивната компонента. Затоа, за почеток на првата половина од потенцијалниот циклусот (прв полуциклус) е избран некој потенција кој е попозитивен од стандардниот редокс потенцијал на парот **O/R**, односно експериментот започнува на потенцијал при кој не се одвива редукција. Како што приложениот потенцијал се приближува кон вредноста на E° за редокс процесот, започнува да се зголемува катодната струја, се до постигнување на максимумот на кривата (максимум на струјниот врв, англиски назив *peak current*). По поминувањето на потенцијалниот регион каде што се одвива редукцијата (барем $90/n$ mV после максимумот на I - E кривата, каде n е број на електрони), насоката на потенцијалот се менува. При повратната промена на потенцијалот, во вториот потенцијален полуциклус, честичките на **R** обликот (генерирани во претходната полуциклус и акумулирани близу до површината на работната електрода) се оксидираат до **O** обликот и со тоа се појавува анодниот врв на волтаммограмот.



Слика 2. Типичен цикличен волтаммограм за реверзибилен редокс процес (реверзибилна електродна реакција).

Карактеристичните врвови во цикличниот волтаммограм се појавуваат заради формирањето на дифузиски слој близу до површината на електродата. Ова најдобро може да се разбере со внимателно проучување на зависноста концентрација-растојание на електроактивните компоненти за време на промената на потенцијалот (За ова да се разбере потсети се на сликата 2 во поглавјето 3.1.1). На пример, на сликата 3 прикажани се четири концентрациски градиенти за реактантот и продуктот во различно време на експериментот и тоа: **(a)** при почетната вредност на потенцијалот; **(b)** и **(d)** при формалниот потенцијал на редокс парот (за време на директниот и повратниот потенцијален полуциклус, соодветно), и **(c)** при постигнувањето на нула концентрација на реактант на површината. Забележете дека континуираната промена на површинската концентрација е придружена со проширување на дебелината на дифузискиот слој (како што и се очекува во раствор во мирување). Според ова, промената на струјата е резултат на континуираната промена на концентрациските градиенти на електроактивните честички **O** и **R**, со текот на времето. Оттука, максимумот на врвот на струјата се постигнува кога струјата е контролирана со брзината на дифузиски пренос на маса. После создавањето на услови за максимална струја, односно максимална брзина на пренос на маса, струјата опаѓа, како резултат на значително проширување на дифузискиот слој и намалување на брзината на дифузија.



Слика 3. Концентрациска градиент на оксидираните и редуцираните честички на редокс парот во различни време на експериментот: (a) почетен потенцијал, (b, d) формален потенцијал на редокс парот при директниот и повратниот потенцијален полуциклус и (c) при концентрација нула на реактантот на електродната површина.

Интерпретација на цикличниот волтаммограм

Цикличниот волтаммограм се одликува со неколку важни параметри. Четири од нив се директно мерливи од волтаммограмот, и тоа двата струјни максимуми (англиски назив *peak current*) и двата потенцијали на овие максимуми (англиски назив *peak potential*). Овие параметри се основа за карактеризација на проучуваната електродна реакција, развиена од научниците Николсон и Шајн (Nicholson and Shain).

Реверзибилна електродна реакција

Максимумот на струјата за реверзибилен редокс пар (при температура 25° C) е дефиниран со равенката на Рендлс и Шевчик (Randles-Sevcik):

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

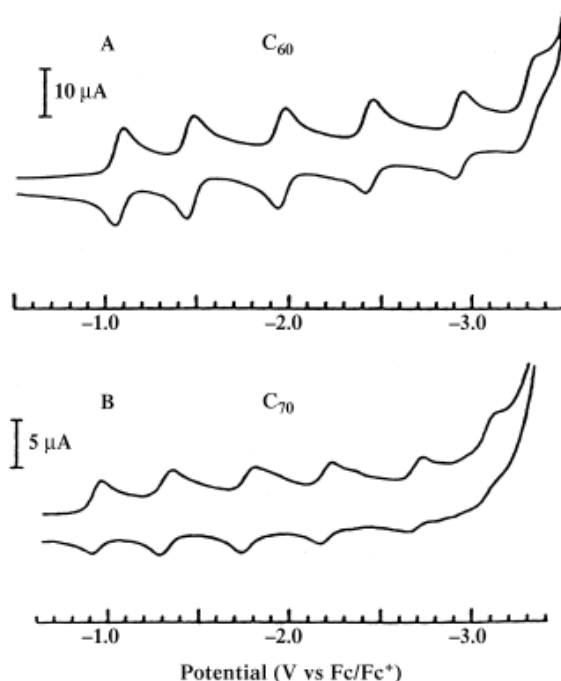
каде n е број на електрони, A е површината на електродата (во cm^2), c е концентрацијата (во mol cm^{-3}), D е коефициент на дифузија (во $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) и ν е брзина на промена на потенцијалот (во V s^{-1} , англиски назив *scan rate* или *sweep rate*). Значи, струјата е директно пропорционална на концентрацијата и се зголемува со квадратниот корен од брзината на промена на потенцијалот. Односот помеѓу повратниот ($I_{p,r}$) и директниот стрен максимум ($I_{p,f}$), $I_{p,r}/I_{p,f}$, е единица за едноставен реверзибилен пар. Овој однос на струјните максимуми може да биде различен од единица доколку електродната реакција е спрегната со паралелни хемиски реакции на електроактивните видови, или доколку електродната реакција е кинетички контролирана.

Позицијата на врвовите на оската на потенцијалот (E_p) е поврзана со формалниот потенцијал на редокс процесот (*забелешка*: формалниот

$$E^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2}$$

потенцијал е пропорционален и приближно еднаков со стандардниот редокс

потенцијал). Формалниот потенцијал за реверзибилен пар се наоѓа помеѓу $E_{p,a}$ и $E_{p,c}$.



Слика 4. Циклична волтамметрија на C_{60} и C_{70} во раствор од ацетонитрил-толуен.

Разликата помеѓу потенцијалите на врвовите е дадена со равенката

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} \text{ V}$$

Разликата во потенцијалите може да се искористи за определување на бројот на електрони n , а и како критериум за реверзибилна електродна реакција. Оттука, за едноелектронски процес, ΔE_p треба да изнесува околу 59 mV. И катодниот и анодниот потенцијал на врвот се независни од брзината на промена на потенцијалот.

За повеќеелектронска електродна реакција, цикличниот волтаммограм може да се состои од неколку различни врвови, доколку вредностите за E° за поодделните чекори на пренос на електрони се доволно различни. Пример за ваков механизам е редукцијата во 6 чекори на фулерените C_{60} и C_{70} до хексаанјони C_{60}^{6-} и C_{70}^{6-} (слика 4).

Ситуацијата е многу поразлична кога електродната реакцијата е бавна, или спрегната со хемиска реакција. Всушност, овие т.н. неидеални процеси се најчесто многу важни, а цикличната волтамметрија е особено погодна за нивно проучување. При тоа, податоците за овие процеси обично се добиваат со споредба на експерименталните волтаммограми со оние кои се теоретски симулирани.

Иререверзибилна и квазиереверзибилна електродна реакција

За иререверзибилни (многу спори процеси) и квази-ереверзибилни процеси, врвовите на струјата се помали и нивните потенцијали се пошироко раздвоени за разлика од еререверзибилната електродна реакција (слика 5, крива А). Целосно иререверзибилните системи се карактеризираат со поместување на потенцијалот на врвот според следнава равенка:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

каде α е коефициент на пренос на електрони, а n_a е бројот на електрони вклучени во оној чекор на електродната реакција кој е најспор. Потенцијалот на врвот (E_p) се појавува при вредности поголеми по апсолутна вредност од E° , при што тоа поместување, покрај од другите параметри, зависи од стандардната константа на пренос на електрони k° . Независно од вредноста на k° , поместувањето на потенцијалот на врвот зависи и од брзината на промена на потенцијалот, v . Потенцијалот на врвот и потенцијалот измерен на половина од висината на волтамметрискиот врв ($E_{1/2}$) (при 25°C) ќе се разликуваат за 48 αn mV. Волтаммограмот станува поразвлечен, односно кривата I - E е пошорока со намалување на производот αn .

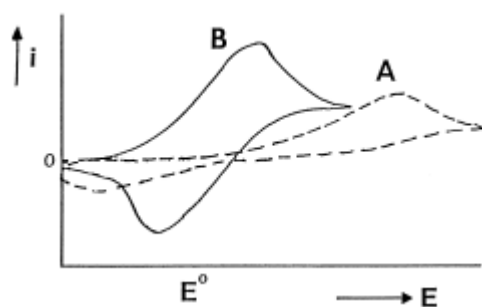
Врв-струјата, која е дефинирана со равенката

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

е се уште пропорционална на концентрацијата, но по апсолутна вредност е помала во однос на еререверзибилна реакција (зависно од вредноста на α). Ако α

= 0,5 (ова е најчеста вредност за α), односот на врвот на струјата за реверзибилен и нереверзибилен процес е 1,27 (односно врвот на струјата за иреверзибилен процес е околу 80% од врвот за реверзибилен процес).

За квазиреверзибилни процеси (со $10^{-1} > \kappa^\circ / (\text{cm s}^{-1}) > 10^{-5}$) струјата е контролирана и од преносот на полнеж и преносот на маса. Формата на цикличниот волтаммограм е функција од бездимензионалниот кинетички параметар $\kappa^\circ / (\pi \theta D)^{1/2}$ (каде $\theta = nFv/RT$) кој во себе ги обединува брзината на пренос на електрони (преку константата κ°), брзината на пренос на маса (преку коефициентот на дифузија D) и времето за кое се одвива експериментот (преку брзината на промена на потенцијалот, v). Како што $\kappa^\circ / (\pi \theta D)^{1/2}$ се зголемува, процесот се приближува до реверзибилен. За мали вредности на $\kappa^\circ / (\pi \theta D)^{1/2}$ системот покажува иреверзибилно однесување. Значи, волтамограмите на квазиреверзибилните системи се повеќе развлечени и покажуваат поголема раздвоеност на потенцијалите на врвовите во споредба со оние за реверзибилни системи (слика 3.3-5, крива В).



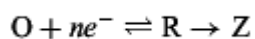
Слика 5. Цикличен волтаммограм за реверзибилен (В) и квази-реверзибилен (А) електроден процес.

Проучување на електродниот механизам

Една од најважните примени на цикличната волтамметрија е изучувањето на хемиски реакции што им претходат или ги следат електродните реакции. Таквите реакциски механизми најчесто се означуваат со комбинација на симболите **E** (за електродна реакција) и **C** (за спрегната хемиска реакција). Одвивањето на спрегнати хемиски реакции директно влијае врз вредноста на површинските концентрации на електроактивните честички. Вакви хемиски реакции могу често се среќаваат при проучувањето на многу важни органски и

неоргански соединенија. Промените во формата на цикличниот волтаммограм, кои произлегуваат од хемиската конкуренција за електрохемиски реактант или продукт, можат да бидат екстремно корисни за расветлување на реакциските механизми и детекција на реакциските интермедиери.

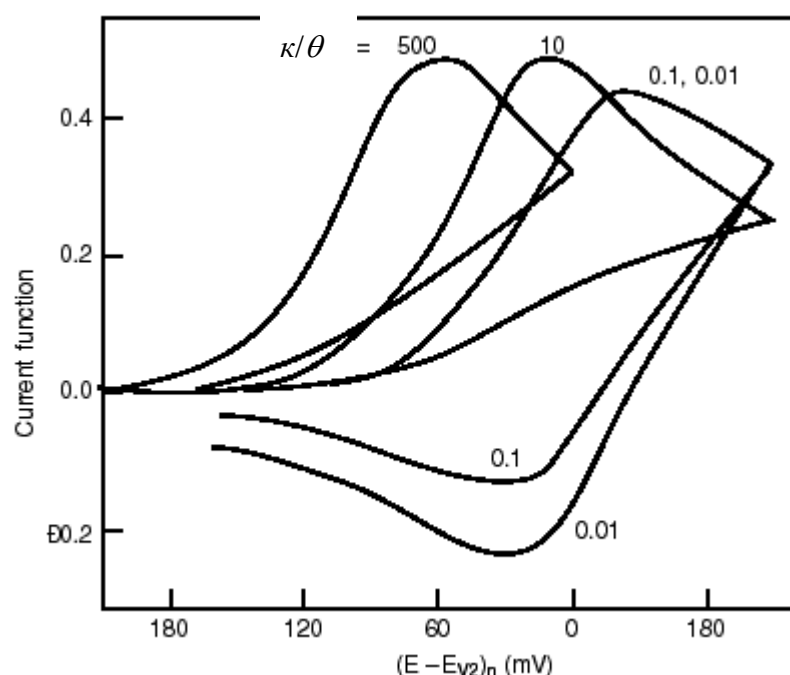
На пример, кога хемиската реакција следи после електродната реакција, тогаш станува збор за **ЕС механизам**:



Цикличниот волтаммограм ќе се карактеризира со помал струен максимум при повратниот потенцијален полуциклус, затошто продуктот на електродната реакција, **R**, се троши во последователна спрегната хемиска реакција (**R** → **Z**). Односот на врвовите $I_{p,r}/I_{p,f}$ ќе биде помал од единица; неговата точната вредност може да се искористи за проценка на константата на брзината на хемиската реакција. Во екстреман случај, хемиската реакција може да е толку брза што целиот продукт да биде искористен и претворен во **Z**, и нема да постои повратен врв на струјата. Класичен пример за ваков **ЕС** механизам е оксидацијата на лекот хлорпромазин и формирање на радикал катјон кој реагира со водата и дава електронеактивен сулфоксид. Други примери за ваков механизам се реакциите на размена на лиганди (на пример кај железо–порфирин комплексите) кои следат после електродната реакција.

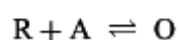
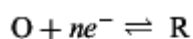
Дополнителни информации за брзините на овие (и други) спрегнати хемиски реакции можат да се добијат со промена на брзината на потенцијалот (односно менување на временска скала на експериментот). Поточно, брзината на промена на потенцијалот го контролира времето поминато помеѓу моментот кога потенцијалот ја менува насоката па се до потенцијалот на врвот на струјата во повратниот циклус (за ова време се одвива хемиската реакција). Како што е илустрирано на слика 6, односот на висината на врвовите $I_{p,r}/I_{p,f}$ зависи од односот k/θ , каде k е константа на брзината на хемиската реакција, а $\theta = nFv/RT$. Значи, колку ќе биде нагласен ефектот на спрегнатата хемиска реакција не зависи само од нејзината брзина (изразена преку константата k), туку и од расположивото време на експериментот (изразено преку v). Најкорисни информации се добиваат кога времето потребно за хемиската реакција е споредливо со времето на волтамметрискиот експеримент. За брзини на промена на потенцијалот помеѓу 0,02 и 200 V s⁻¹ (најчести вредности

за обични конвенционални електроди), временска скала е околу 0,1–1000 ms. Ултрамикроелектродите нудат употреба на многу побрзи промени на потенцијалот, а со тоа и овозможуваат мерење на кинетиката на многу брзи спрегнати хемиски реакции. На пример, високо реактивни честички генерирани со електродна реакција кои живеат само 25 ns може да бидат детектирани со брзина на промена на потенцијалот од 10^6 V s^{-1} . Со ова, може да бидат испитувани многу различни видови на брзи хемиски реакции како што се изомеризациите и димеризациите.



Слика 6. Циклични волтаммограми за реверзибилна електродна реакција спрегната со последователна хемиска иреверзибилна хемиска реакција за различни вредности на односот, k/θ , каде k е константа на брзината на хемиската реакција, а $\theta = nFv/RT$.

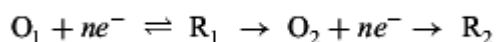
Специјален случај на **ЕС** механизам (често означен како **ЕС'**) е **каталитичката регенерација** на **О** обликот за време на хемиската реакција:



Пример за ваков каталитички **ЕС'** механизам е оксидацијата на допамин во присуство на аскорбинска киселина. Допамин хинонот, што се формира со електродната реакција на оксидација на допаминот, се редуцира повторно до допамин со спрегната хемиска редокс реакција со аскорбатниот јон.

Друг пример за електроден механизам е оној чија ознака е **СЕ**, каде бавна хемиска реакција и претходи на електродната реакција. За овој механизам, односот $I_{p,r}/I_{p,f}$ е обично поголем од единица, а се приближува кон единица со намалување на брзината на промена на потенцијалот. Повратниот врв обично не е под влијание на спрегнатата реакција, додека врвот во директниот потенцијалн полуциклус не е пропорционален со квадратниот корен од брзината на промена на потенцијалот.

ЕСЕ електроден механизам се состои од спрегната хемиска реакција помеѓу две електродни реакции:



И овој механизам лесно се испитуваат со циклична волтамметрија, бидејќи двата редокс парови може да се разгледуваат одделно. Константата на брзината за хемискиот чекор може да биде проценета од релативните големини на струјните максимуми измерени во директниот потенцијален полуциклус.

Многу анодни оксидации на органски супстанции се одвиваат според **ЕСЕ** механизмот. На пример, невротрансмитерот епинефрин може да биде оксидиран до неговиот хинонски облик, којшто потоа се циклизира до леукоадренохром. Овој пак, брзо подлежи на наредна електродна реакција и формира адренохром. Електрохемиската оксидација на анилин е друг класичен пример за **ЕСЕ** механизам. Ако хемискиот чекор е многу брз (споредено со процесот на електрон трансфер), системот ќе се однесува како **ЕЕ механизам** (две последователни електродни реакции). Во табела 1 се сумирани најчестите електрохемиски механизми кои вклучуваат спрегнати реакции. Развиени се и моќни пресметковни софтверски пакети за симулација на циклична волтамметрија за виртуелни електродни механизми. Такви симулирани волтаммограми може да бидат споредувани и фитувани со експерименталните волтаммограми.

Табела 1. Електрохемиски механизми кои вклучуваат спрегнати хемиски реакции.

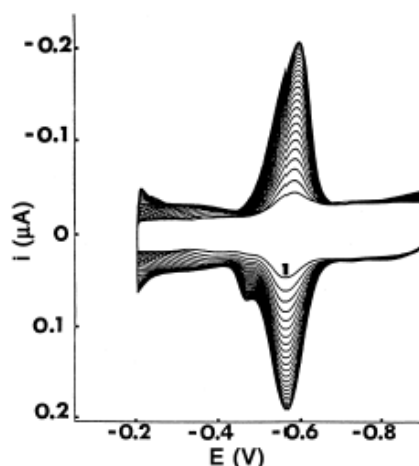
1. Реверзибилна електродна реакција без спрегнати хемиски реакции:
$O + ne^- \rightleftharpoons R$
2. Реверзибилна електродна реакција комбинирана со последователна повратна хемиска реакција, E_rC_r механизам:
$O + ne^- \rightleftharpoons R$ $R \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Z$
3. Реверзибилна електродна реакција комбинирана со последователна неповратна хемиска реакција, E_rC_i механизам:
$O + ne^- \rightleftharpoons R$ $R \xrightarrow{k} Z$
4. Повратна хемиска реакција која претходи на реверзибилна електродна реакција, C_rE_r механизам:
$Z \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O$ $O + ne^- \rightleftharpoons R$
5. Повратна хемиска реакција која претходи на иреверзибилна електродна реакција, C_rE_i механизам:
$Z \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O$ $O + ne^- \rightleftharpoons R$
6. Реверзибилна електродна реакција комбинирана со последователна неповратна хемиска реакција во која регенерира почетната електроактивна компонента, каталитички E_rC' механизам:
$O + ne^- \rightleftharpoons R$ $R + Z \xrightarrow{k} O$
7. Иреверзибилна електродна реакција комбинирана со последователна неповратна хемиска реакција во која регенерира почетната електроактивна компонента, каталитички механизам:
$O + ne^- \rightleftharpoons R$ $R + Z \xrightarrow{k} O$
8. Повеќекратна електродна реакција со интермедиерна спрегната хемиска реакција— ECE механизам:
$O + n_1e^- \rightleftharpoons R \quad R \rightleftharpoons Y$ $Y + n_2e^- \rightleftharpoons Z$

Проучување на атсорпциски процеси

Цикличната волтамметрија може да се користи за проценка на однесувањето на електроактивните соединенија. И реактантот и продуктот на електродната реакција може да бидат вклучени во процес на атсорпција-десорпција. Кога електродната реакција се одвива од атсорбирана состојба на реактантот и продуктот на електродната реакција, тогаш таа се нарекува **површинска електродна реакција**. Вакво однесување може да се забележи при проучување на голем број органски соединенија, или комплекси на метални. На пример, на слика 7 се прикажани последователни циклични волтамограми на рибофлавин во раствор од натриум хидроксид на електрода од висечка живина капка. Може да се забележи постепено покачување на катодниот и анодниот врв на струјата, што укажува на прогресивна атсорптивна акумулација на електродната површина. Забележете дека растојанието помеѓу врв потенцијалите е помало отколку она што се добива за обична реверзибилна електродна реакција на редокс компоненти растворени во електролитот, кои патуваат со дифузија до електродата. Идеално електрохемиски реверзибилно однесување на површински атсорбирани електрохемиски активни супстанции се манифестира со симетрични врвови (со потенцијална разлика помеѓу врвовите од $\Delta E_p = 0$ V), и врв со полуширина од $90,6/n$ mV (слика 8). Врвот на струјата е директно пропорционален со површинската концентрација (Γ , mol cm⁻²) и брзината на промена на потенцијалот.

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4RT} \quad (3)$$

Потсети се дека за реверзибилни електродни реакции контролирани со дифузија максимумот на струјата е пропорционален на $v^{1/2}$, додека за атсорбирани електроактивни супстанции струјата е пропорционална на v . Практично, кон идеалното однесување може да се дојде при многу бавна промена на потенцијалот, ако помеѓу атсорбираните честички не постојат значителни интеракции (привлечни или одбивни).



Слика 7. Последователни циклични волтаммограми за 1×10^{-6} M рибофлавин во 1 mM раствор на NaOH.

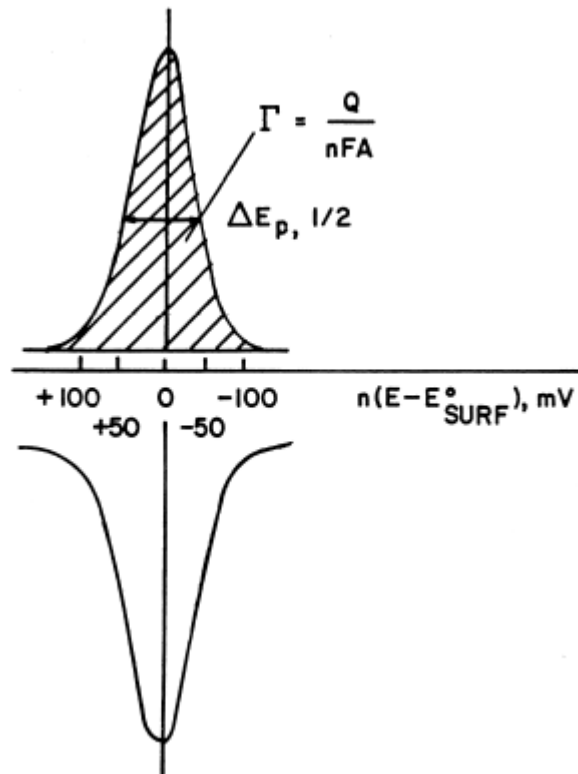
Површината под струјниот врв, при заситеност на електродата со адсорбиран материјал, може да биде искористена за пресметка на површинската концентрација:

$$Q = nFA\Gamma$$

Ова понатаму се користи за пресметување на површината зафатена од единечна адсорбирана честичка, односно да се предвиди ориентацијата на адсорбираните честички во однос на електроодната површината. Површинската концентрација често е поврзана со волуменската концентрација преку *адсорпционата изотерма*. Една од најчесто користените е Лангмировата изотермата:

$$\Gamma = \Gamma_m \left(\frac{BC}{1 + BC} \right)$$

Во оваа формула Γ_m е максимална површинска концентрација кога на електродата постои само еден слој адсорбирани честички (mol cm^{-2}), а B е *адсорпциски коефициент (адсорпциска константа)*. Кога се работи за мали површински концентрации, тогаш може да се користи поедноставен облик на Лангмировата изотерма, кој е наречен *линеарна (или Хенриева) изотерма*: $\Gamma = \Gamma_m Bc$. Оваа изотерма е применлива за адсорпција само на монослој, во кој нема значителни интеракции помеѓу адсорбираните честички. Други изотерми (пр. *Фрумкинова и Темкинова изотерма*) ги земаат предвид интеракциите помеѓу честичките. Во суштина, Лангмировата изотерма е специјален случај на Фрумкинова изотерма кога не постојат интеракции.



Слика 8. Теоретски цикличен волтаммограм за површинска електродна реакција. Површинската концентрација, Γ , може да се пресмета од површината под врвот.

Кога само реактантот или продуктот (а не двата заедно) се адсорбирани на електродната површина, се очекува да се појави постпик или предпик, соодветно (на потенцијали понегативни или попозитивни од дифузионскиот врв).

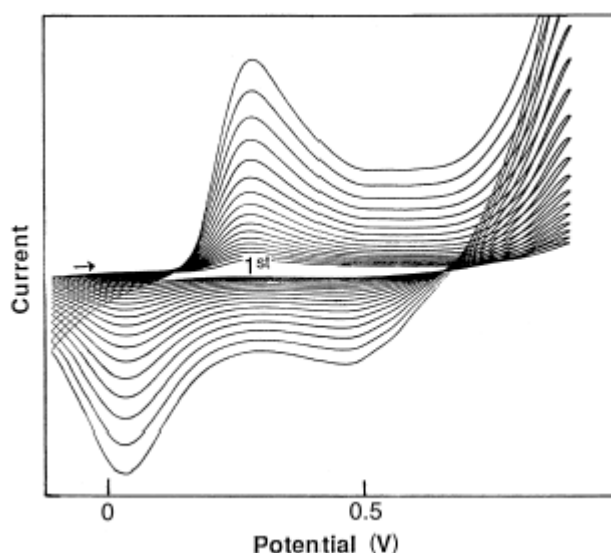
Изведени се и равенки за помалку идеални ситуации, вклучувајќи квази-реверзибилни и иреверзибилни електродни реакции комбинирани со адсорпција, при што е испитуван и ефектот на различниот степен на адсорпција (различна адсорпциска константа B). Обично, процесите на адсорпција се многу брзи, и нивната кинетика може да се проучува со циклична волтамметрија со голема брзина на ултрамикроелектроди.

Два општи модели може да ја опишат кинетиката на адсорпцијата. Првиот, вклучува брза адсорпција со контролиран транспорт на маса, додека другиот вклучува кинетичка контрола на системот. Во вториот случај, површинската покриеност на адсорбатот за време t е дадена со равенката:

$$\Gamma_t = \Gamma_\infty [1 - \exp(-k' C_t t)]$$

Овде, Γ_e е површинската покриеност, а k' е константа на брзината на адсорпција.

Однесувањето и перформансите на хемиски модифицираните електроди засновани на површински нанесени редокс-модификатори и спроводливи полимери (глава 4), можат исто така да се испитуваат со CV, на начин сличен со оној за адсорбирани честички. На пр., сликата 9 ја покажува употребата на CV за *in situ* следење на порастот на електрополимеризиран филм на електродната површина. Промените во одговорот на CV за некој редокс маркер (пр. фeroцијанид) често се користат за испитување на ефектите на блокирање на електродата со електронеактивни изолирачки филмови.



Слика 9. Последователни циклични волтамограми кои го покажуваат растот на полианилин на платинска површина

Квантитативна анализа

CV се користи и за квантитативни определувања кои се засноваат на мерење на максимумите на струите (равенка 1). При тоа, неопходно е прецизно определување на основната (базна) линија на волтамограмот. За соседни врвови, основата за вториот врв се добива со екстраполација на струјното опаѓање на првиот. Основната струјата која се добива заради формирање на двојниот електричен слој при секоја вредност на потенцијалот, како и заради

некои други резидуални површински реакции, е главниот фактор кој ја определува осетливоста на оваа техника, која изразена преку најниска мерлива концентрација на електроактивната компонента, изнесува околу $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. CV со корекција на основната струја може да се користи за мерење на пониски концентрации. Во последно време, CV со многу брза промена на потенцијалот (1000 V/s) наоѓа важна примена за *in vivo* следење на неуротрансмитери во мозокот. На пример, со брза CV при која се врши дигитална корекција на основната струја, се користи за следење на екстракцијата на допамин од нервните клетки. Ултрабрзото промена на потенцијалот ги елиминира интерференциите од адсорпциските процеси и хемиските реакции придружени со примарната реакција на оксидација на неуротрансмитерите.