

## АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМ СЕРИНА НА Pt(Pt)-ЭЛЕКТРОДЕ

© 2018 Н. Е. Кулешова, А. В. Введенский\*, Е. В. Бобринская\*\*

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия

\*e-mail: alvved@chem.vsu.ru

\*\*e-mail: elena173.68@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2018

**Аннотация.** Методами циклической линейной вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода и кулонометрии, а также ИК-спектроскопии изучено влияние pH среды на процессы анодного окисления серина на платинированном платиновом электроде. Определены области потенциалов электрохимического превращения аминокислоты. Показано, что электроокисление серина происходит с участием 2 электронов в кислой и щелочной средах и 4 электронов – при окислении цвиттериона. Установлено, что вне зависимости от pH раствора анодное окисление серина осуществляется из адсорбированного состояния; предложена возможная кинетическая схема процесса.

**Ключевые слова:** серин, аминокислота, электроокисление, вольтамперометрия.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/479>

### ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие сенсорных аналитических систем, в частности, электрохимических биосенсоров, определяет необходимость решения сложной проблемы электродных процессов в водных растворах органических соединений, в частности, аминокислот (АК), связанной с установлением влияния природы металлического электрода, состояния его поверхности, 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 создании электрохимических сенсорных устройств, избирательно чувствительных к той или иной аминокислоте.

Электрохимическая деструкция аминокислот, несомненно, должна быть крайне чувствительна к их зарядовому состоянию – анионному, катионному или цвиттерионному, определяемому соотношением между pH среды и изоэлектрической точкой [1].

В свою очередь, различия в зарядовом состоянии аминокислоты будут влиять на кинетику процесса ее анодного окисления.

Проблеме электрохимического поведения аминокислот и пептидов на Pt- и Au-электродах посвящено достаточно большое число работ [2–11]. Их результатом, в основном, является установление самого факта электропревращения органического вещества на металлической поверхности и определение возможных продуктов деструкции. Основные кинетические закономерности процесса анодного окисления главным образом выявлены только для простейших одноосновных аминокислот – глицина и  $\alpha$ -аланина [12–14].

Задача работы – установление влияния зарядового состояния серина, определяемого значением pH среды, на кинетические закономерности и количественные характеристики процесса его анодного окисления на платинированном платиновом электроде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проведены при 298 К в электрохимической ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами в атмосфере х.ч. аргона. Метод линейной вольтамперометрии (ЛВА) реализован с помощью компьютеризированного комп-

лекса IPC-Compact. В качестве рабочих электродов использовали платинированную платиновую сетку и платинированный вращающийся платиновый диск (ВДЭ). Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения отделяли от рабочего пространства ячейки капилляром Луггина, вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Все потенциалы приведены относительно потенциала стандартного водородного электрода.

Перед каждым измерением электрод подвергали потенциостатической анодно-катодной активации для удаления возможных электроактивных примесей. В случае щелочной среды потенциалы активации ( $E_{\text{акт}}$ ) менялись от +0.8 до -1.0 В, для кислой – от +1.0 до -0.28 В, для нейтральной – от +0.75 до -0.56 В соответственно.

Плотности тока рассчитаны на истинную площадь поверхности рабочего электрода, определенную по заряду десорбции атомарного водорода методом кривых заряжения [15–17]. Зная геометрическую и истинную площадь поверхности платинового электрода, оценили значение фактора шероховатости поверхности, составившее в среднем  $100 \pm 12$ .

Скорости сканирования потенциала ( $\nu$ ) изменяли от 0.004 до 0.40 В/с, при этом циклические вольтамперограммы получали, начиная с катодной области потенциалов. При работе с ВДЭ число оборотов изменяли от 10 до 40 с<sup>-1</sup>, что отвечало режиму ламинарности.

Растворы D,L-серина (ч. д. а.) ( $5.0 \cdot 10^{-3}$  ÷  $1.0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>) готовили по навеске вещества в соответствующем фоновом растворе на бидистилляте. В качестве фоновых электролитов использовали 0.1 М водный раствор NaOH, 0.05 М водный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ацетатный буферный раствор с концентрацией соли и кислоты 0.5 и 0.05 М соответственно. Поскольку формы существования аминокислот в водном растворе определяются соотношением между pH раствора и  $pK_{\text{дис}}$  карбоксильной и аминогрупп (для серина значения  $pK_{\text{дис}} = 2.12$  и 9.05 [18]), поэтому при  $\text{pH} \geq 12$  аминокислота преимущественно существует в растворе в виде аниона, при  $\text{pH} \leq 3$  – в форме аниона, наконец, в изоэлектрической точке при  $\text{pH} \approx \text{pI} \approx 5.9$  аминокислота представляет собой цвиттер-ион. Учитывали, что введение аминокислоты в фоновый раствор сопровождается изменением его кислотности из-за протекания реакций протонирования/депротонирования. Концентрацию аминокислоты в растворе до и после электроокисления определяли фотометрически [19]. Природу продуктов электроокисления устанавливали, ориентируясь на результаты

кулонометрических измерений и данные ИК-спектроскопии раствора после анодного окисления. ИК-спектры поглощения регистрировали с помощью FTIR-спектрометра «Vertex-70» проводя 64 последовательных цикла интерферометрического сканирования. В качестве базового использовали спектр поглощения исходного раствора серина до процесса его анодного окисления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

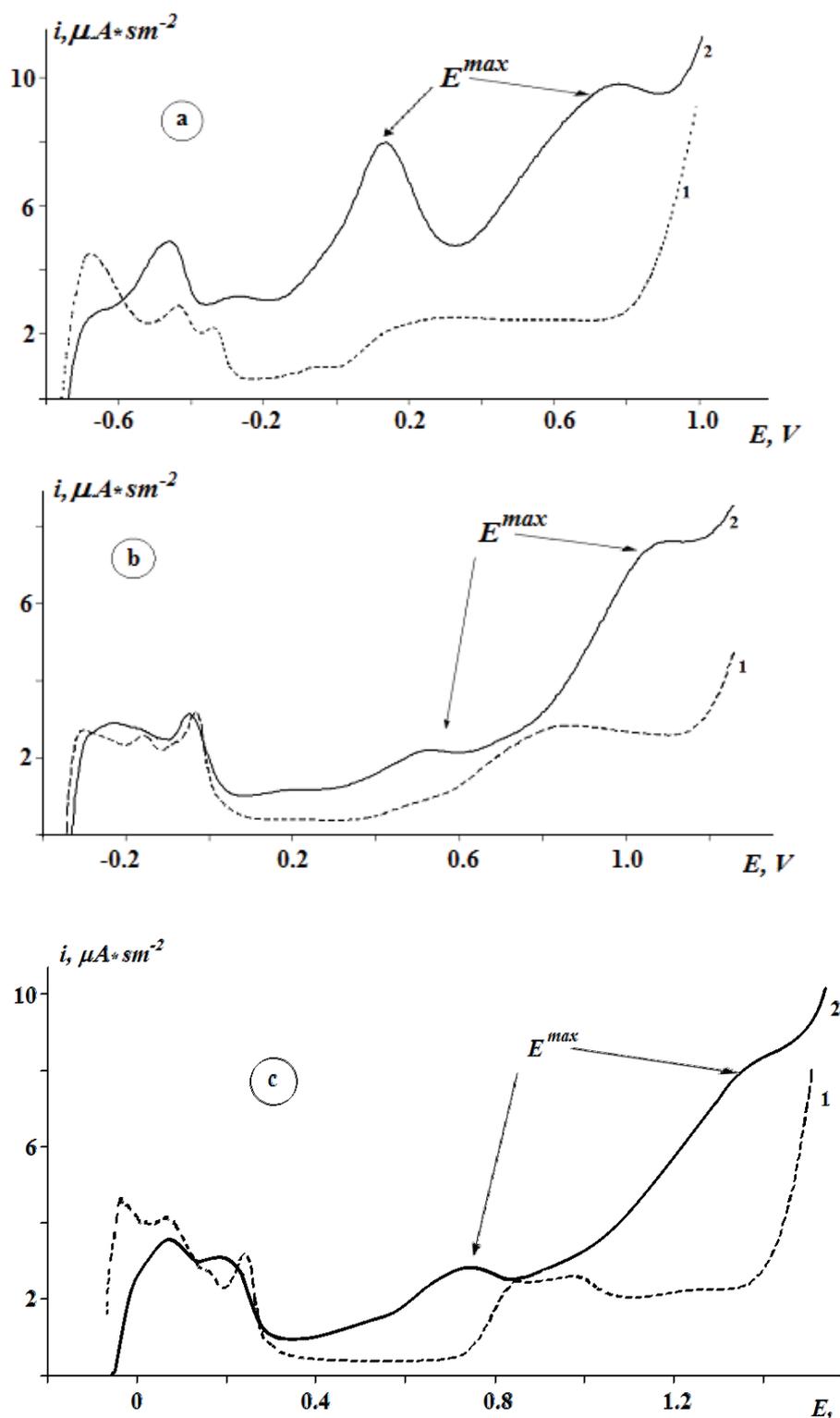
Для определения области потенциалов электроокисления различных форм серина на Pt(Pt)-электроде получены циклические вольтамперограммы в фоновых растворах с различным значением pH (0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.1 М NaOH, 0.5 М CH<sub>3</sub>COONa + 0.05 М CH<sub>3</sub>COOH) и в тех же растворах с добавкой АК на Pt(Pt)-электроде (рис. 1).

Введение аминокислоты приводит к заметному росту тока на анодной ветви каждой циклограммы и появлению двух основных анодных максимумов, причем вне зависимости от pH раствора. В щелочной среде максимумы фиксируются при потенциалах +0.14 и +0.77 В; в растворе серной кислоты – при потенциале +0.73 В (первый пик), и второй, не четко выраженный, – в области потенциалов +1.00 ÷ +1.35 В; в буферном растворе максимумы отвечают потенциалам +0.53 и +1.08 В соответственно.

Очевидно, что не только положение, но также форма и амплитуда пиков, соответствующих электроокислению аминокислоты, зависит от значения pH, определяющего ее зарядовое состояние. Так, максимумы окисления аниона серина лучше разрешены и имеют большую амплитуду, в сравнении с максимумами, соответствующими электроокислению катиона и цвиттер-иона, что на качественном уровне можно связать с различиями в адсорбционной активности соответствующих ионных форм серина на Pt(Pt).

Чтобы подтвердить факт электроокисления серина в ходе анодной поляризации, а также оценить количество электронов, участвующих в данном процессе, проведена серия кулонометрических измерений, дополненных фотометрическим определением аминокислоты в растворе. По величине заряда ( $q$ ), пропущенного через систему при соответствующих потенциалах анодных максимумов, и данным об исходной и конечной концентрации аминокислоты в растворе ( $c$ ), рассчитан выход по току ( $BT$ ) процесса электроокисления:

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



**Рис. 1.** Анодные ветви циклических вольтамперограмм, полученных на Pt(Pt)- электроде в фоновом растворе (1) и с добавкой 0.05 M Ser (2) при скорости сканирования потенциала 0.004 В/с и различных значениях pH: а) 13.0; б) 5.7; в) 1.2

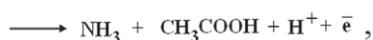
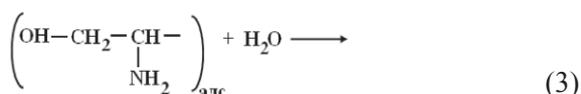
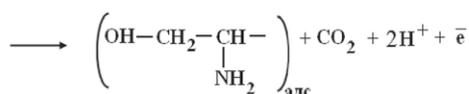
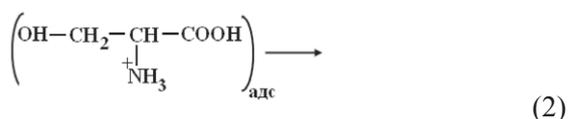
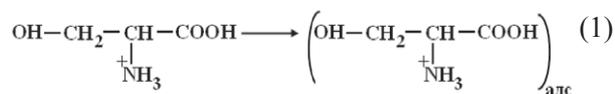
[Fig 1. Anodic plots of cyclic voltammograms, obtained on Pt(Pt)- electrode in a base solution (1) and with the addition of 0.05 M Ser (2) at a scanning speed of the potential of 0.004 V/s and different values of pH: a) 13.0; b) 5.7; c) 1.2]

Здесь  $z$  – число электронов, участвующих в брутто-реакции окисления аминокислоты,  $F$  – постоянная Фарадея,  $V$  – объем исследуемого раствора. Оказалось, что величина  $BT$  близка к 100 % при реализации режима окисления, протекающего с участием четырех электронов – для цвиттер-иона и двух электронов – в случае катиона и аниона серина.

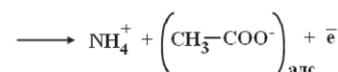
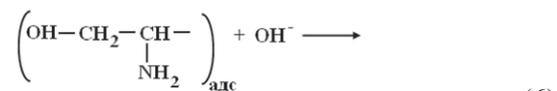
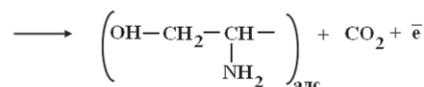
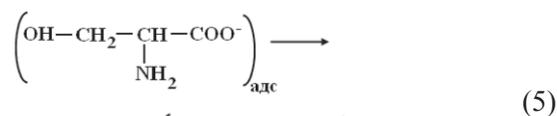
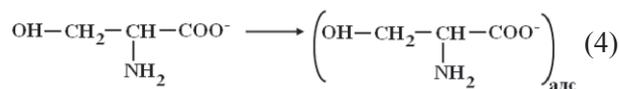
Провести *in situ* ИК-спектроскопию отражения, используя в качестве рабочего электрода платинированную платину, невозможно в принципе. Поэтому с целью уточнения природы продуктов электропревращения при разных значениях pH получены ИК-спектры поглощения раствора серина после процесса его анодного окисления в течение длительного времени. Естественно, что зафиксировать таким образом возможно только устойчивые продукты, а не интермедиаты анодной реакции. Оказалось, что в спектрах поглощения наряду с полосами, характерными именно для аминокислоты, регистрируются полосы поглощения, отвечающие карбоновой кислоте или карбоксилат-иону (для кислой и щелочной сред) или карбоновой гидрокси-кислоте (при электроокислении цвиттер-иона) [20]. Кроме того, интенсивность полосы поглощения  $CO_2$ , регистрируемой в растворе, после электроокисления цвиттер-иона, выше, чем в исходном растворе, а значит  $CO_2$ , скорее всего, является одним из конечных продуктов окисления цвиттер-ионной формы серина.

Согласно данным кулонометрии, в ходе электроокисления как катиона, так и аниона серина участвует 2 электрона, а продукты электроокисления схожи. Поэтому на Pt(Pt) анодный процесс может быть представлен следующим образом:

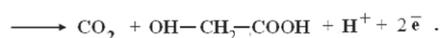
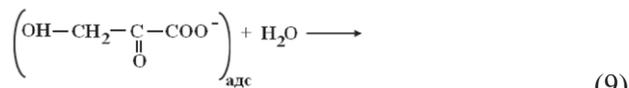
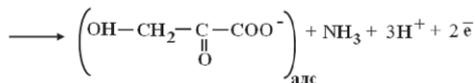
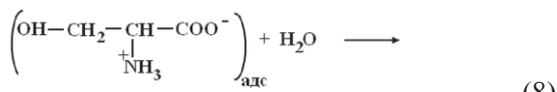
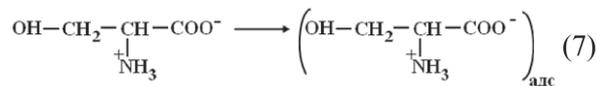
- в кислой водной среде (pH=1.2):



а в щелочной (pH=13):



В брутто-реакции электроокисления цвиттер-иона участвует уже 4 электрона, поэтому резонно предположить, что в этом случае анодная реакция сопровождается дезаминированием с образованием кетокислоты и ее последующим доокислением до гидрокси-карбоновой кислоты.

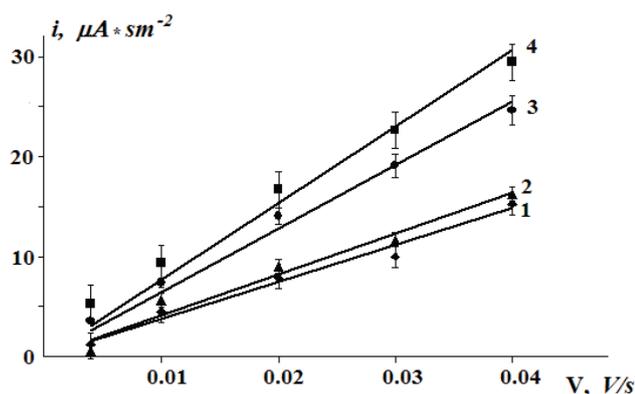


Согласно [21–23], в процессе электроокисления серина может образовываться глицин. В таком случае, однако, потенциал второго анодного максимума при окислении Ser должен совпадать с анодным потенциалом электроокисления Gly в тех же условиях, что не подтверждается экспериментально. Кроме того, общее количество электронов, участвующих в анодной реакции, должно быть больше четырех, что также противоречит как экспериментальным, так и литературным данным [6, 24]. Поэтому такой маршрут анодной реакции нами не рассматривался.

Для установления кинетической природы анодных максимумов тока использован метод вращающегося дискового электрода. Оказалось, что положение и амплитуда максимумов, полученных при

всех исследуемых pH, практически не зависят от изменения гидродинамического режима. Это означает, что само появление этих максимумов на вольтамперограмме не связано с жидкофазной диффузией реагентов или продуктов, а скорее отражает особенности их адсорбционного накопления на электроде. Таким образом, условия появления максимумов электроокисления серина удовлетворяют теории метода ЛВА [25-29].

Чтобы ответить на вопрос о природе факторов, влияющих на кинетику процесса переноса заряда, была получена серия циклических вольтамперограмм в растворах серина с различными значениями pH, причем при разных скоростях сканирования потенциала. Оказалось, что при всех pH увеличение  $v$  приводит к росту значений плотности тока в максимумах и облагораживанию их потенциалов. Однако второй анодный максимум четко выявляется только при электроокислении аниона серина, тогда как при pH 1.2 и 5.7 по мере увеличения скорости сканирования потенциала второй максимум размывается и превращается в «плато», поэтому корректно оценить потенциалы возможно только для первых анодных максимумов тока. Полученные данные перестроены в координатах  $i^{max} - v$  (рис. 2). Зависимости оказались линейными, что по теории метода ЛВА соответствует лимитирующей стадии переноса заряда, осуществляемой из адсорбированного состояния. Отметим, что для щелочного раствора данная зависимость не экстраполируется в начало координат, что может быть связано с вкладом в общую скорость



**Рис. 2.** Зависимость плотности тока первого (1–3) и второго максимума (4) электроокисления серина на Pt(Pt) от скорости сканирования потенциала:

1) pH = 1.2; 2) pH = 5.7; 3;4) pH = 13.0

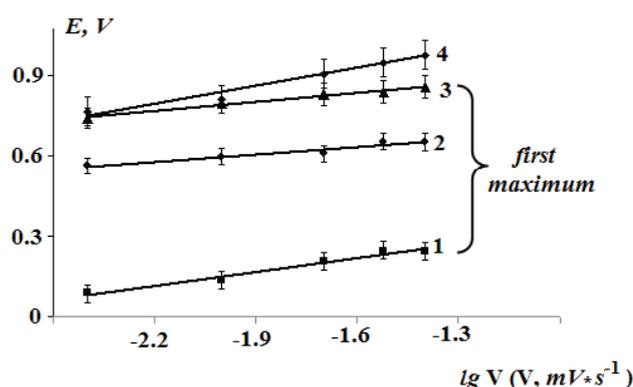
[**Fig. 2.** The dependence of the current density of the first (1–3) and the second maximum (4) electrooxidation of serine on Pt(Pt) from scanning speed of the potential:

1) pH = 1.2; 2) pH = 5.7; 3;4) pH = 13.0]

анодной реакции, наряду со стадией переноса заряда, других стадий.

Известно [16, 17, 28, 29], что сам факт изменения потенциалов максимумов на вольтамперограмме при изменении скорости сканирования указывает на то, что стадия переноса заряда является необратимой. Оказалось, что зависимости  $E^{max} - \lg v$  (рис. 3) линейны для всех анализируемых максимумов тока. Однако, если значение параметра  $dE^{max} / d \lg v$  для первого максимума электроокисления аниона и катиона серина составляет  $0.16 \pm 0.040$  и  $0.12 \pm 0.03$  В соответственно, то для анодного процесса с участием цвиттер-иона его величина близка к  $0.085 \pm 0.032$  В. В предположении, что коэффициент переноса заряда равен 0.5, величина данного параметра свидетельствует о том, что скорость анодного электроокисления цвиттер-ионной формы серина определяется скоростью «отрыва» второго электрона в представленной выше реакции (8), тогда как анодный процесс с участием катиона или аниона серина (реакции (2) и (5)), как и полагалось выше, одноэлектронный.

Положение и амплитуда анодных максимумов электроокисления всех ионных форм серина зависит, кроме того, и от его концентрации. Во всех случаях, вне зависимости от pH раствора, рост концентрации Ser приводит к увеличению амплитуды тока на анодной ветви вольтамперограммы, и облагораживанию потенциалов анодных максимумов. В частности, зависимости  $\lg i^{max} - \lg c_{Ser}$  (рис. 4) линейны для всех анализируемых максимумов тока. Характерно, что значения наклонов данных зави-

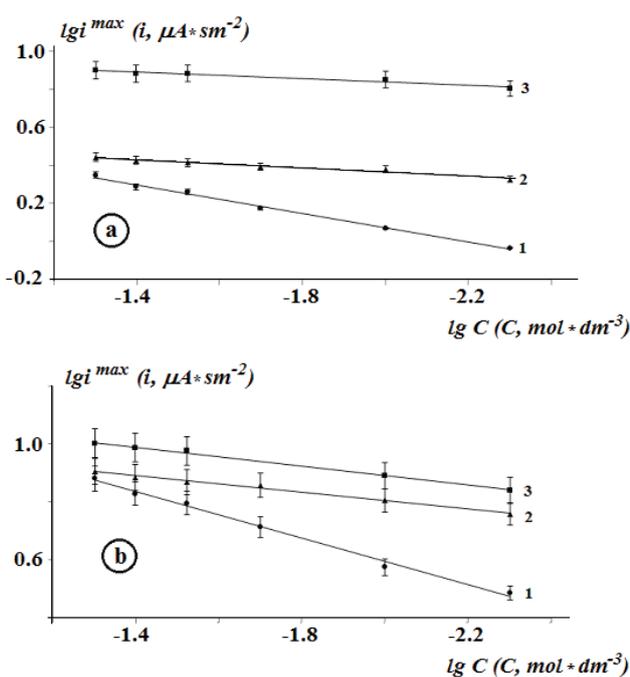


**Рис. 3.** Зависимость потенциала максимумов электроокисления серина от логарифма скорости сканирования потенциала: (1, 4) pH=13.0; (2) pH = 5.7;

(3) pH = 1.2

[**Fig. 3.** The dependence of the potential maximum electrooxidation of serine from the logarithm of scanning speed of the potential: (1,4) pH=13.0; (2) pH = 5.7; (3)

pH = 1.2]



**Рис. 4.** Зависимость логарифма плотности тока в максимуме электроокисления от логарифма концентрации серина: а) первый анодный максимум; б) второй анодный максимум; 1 - рН = 5.7; 2 - рН = 1.2; 3 - рН=13.0

**[Fig. 4.** The dependence of the logarithm of the current density in the electrooxidation maximum from the logarithm of the concentration of serine: а) first anodic maximum; б) second anodic maximum; 1 - рН = 5.7; 2 - рН = 1.2; 3 - рН=13.0]

симостей как для первого, так и второго максимумов электроокисления оказались заметно меньше единицы (табл. 1). Согласно общей теории электрохимической кинетики [25-28], величина наклона данной зависимости отвечает порядку реакции по компоненту. Таким образом, 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, то доминирующей адсорбционной формой является именно Red – форма, т. е. собственно определенная ионная форма серина – в случае первого анодного максимума, и соответствующий продукт электроокисления - в случае второго анодного максимума. Одновременно полученные данные указывают, что осложняющее влияние адсорбции конечных продуктов электроокисления серина на кинетику процесса на платинированном платиновом электроде фактически

**Таблица 1.** Значения наклонов линейных  $\lg i^{\max}$ ,  $\lg c_{\text{Ser}}$  зависимостей при разных рН  
 [Table 1. The values of the slopes of linear dependencies  $\lg i^{\max}$ ,  $\lg c_{\text{Ser}}$  at different рН]

Значение рН [рН value]	Значение наклона зависимости $\lg i^{\max}$ – $\lg c_{\text{Ser}}$ [The values of the slopes of dependencies $\lg i^{\max}$ , $\lg c_{\text{Ser}}$ ]	
	Первый максимум [First maximum]	Второй максимум [Second maximum]
13.0	0.087	0.164
5.7	0.378	0.401
1.2	0.109	0.143

ки отсутствует, а значит их поверхностная концентрация, скорее всего, достаточно мала.

### ВЫВОДЫ

1. Все ионные формы серина проявляют электрохимическую активность на Pt(Pt) электроде. С заметной скоростью процесс электроокисления начинается уже в области потенциалов заряжения двойного электрического слоя и характеризуется двумя основными максимумами тока вне зависимости от рН раствора.

2. Максимумы электроокисления, полученные в щелочной среде, лучше разрешены и имеют большую амплитуду, по-сравнению с максимумами, регистрируемыми в кислой среде и растворе с рН = рI серина. Последнее можно связать с различиями в адсорбционной активности соответствующей ионной формы серина по отношению к поверхности платинированной платины.

3. Положение и амплитуда обоих анодных максимумов тока для всех изученных сред с различным рН инвариантны к изменению гидродинамического режима раствора, а, следовательно, их появление не связано с жидкофазной диффузией реагентов и продуктов.

4. Данные указывают, что в анодной брутто-реакции окисления катиона и аниона серина участвует два электрона, тогда как для цвиттер-иона – четыре. Представлена возможная схема процесса электроокисления Ser на (Pt)Pt-электроде, учитывающая результаты кулонометрии и ИК-спектроскопии.

5. Электроокисление серина вне зависимости от зарядового состояния его ионной формы осуществляется из адсорбированного состояния. При этом скорость электроокисления катиона и аниона лимитируется одноэлектронной стадией, тогда как скорость анодного процесса с участием цвит-

тер-иона уже определяется переходом второго электрона. Вне зависимости от pH среды и ионной формы серина его электроокисление кинетически необратимо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. И. *Биоорганическая химия: учебник для вузов*. М. Дрофа. 2005. 542 с.
2. Gu Yan-Juan, Sun Shi-Gang, Chen Sheng-Pei, Zhen Chun-Hua, Zhou Zhi-You. // *Langmuir*, 2003, vol. 19, p. 9823–9830. DOI: 10.1021/la034758i
3. Huerta F., Morallon E., Cases F., Rodes A., Vazquez J. L., Aldaz A // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 431, pp. 269–275. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00212-X
4. Huerta F., Morallon E., Vasquez P., Jose L., Aldaz A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1999. vol. 475, pp. 38–45. DOI: 10.1016/s0022-0728(99)00337-x
5. Horanyi G. A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 304, pp. 211–217. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85503-h
6. Huerta F., Morallyn E., Perez J. M., Vazquez J. L., Aldaz A. // *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 489, pp. 92–95. DOI: 10.1016/s0022-0728(00)00202-3
7. Kong De-Wen, Huan-Wen Chen, Ming Li, Wei Jin, Qin-han Jin, Jian Zheng. // *Chem. J. Chinese Universities*, 2009, vol. 30, № 10, p. 2040.
8. Xiao X. Y., Sun, S. G., Yao J. L., Wu, Q. H., Tian Z. Q. // *Langmuir*, 2002, vol. 18, pp. 6274–6279. DOI: 10.1021/la025817f
9. Сафонова Т. Я., Хидиров Ш. Ш., Петрий О. А. // *Электрохимия*, 1984, т. 20, № 12, с. 1666.
10. Туманова Е. А., Сафронов А. Ю. // *Электрохимия*, 1998, т. 34, № 2, с. 170.
11. Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho Y. // *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 463, pp. 218–223. DOI: 10.1016/s0022-0728(98)00458-6
12. Введенский А. В., Бобринская Е. В., Кращенко Т. Г., Витнова О. А., Кулешова Н. Е. // *Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация*, 2013, № 2, с. 19–26.
13. Кращенко Т. Г., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Кулешова Н. Е. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 1, с. 42.
14. Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kraschenko T. G., Kartashova T. V. *Electrooxidation of Glycine and*

*a-Alanine on Platinum: Linear-Sweep Voltammetry and FTIR Analysis. Voltammetry: Theory, Types and Applications*. New York (USA), 2014, p. 293.

15. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия*. М.: Химия, 2001, 623 с.
16. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. *Введение в электрохимическую кинетику*. М.: Высшая школа, 1983, 399 с.
17. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. *Кинетика электродных процессов*. М.: Издательство московского университета, 1952, 319 с.
18. Досон Р., Элиот Д., Элиот У., Джонс К. *Справочник биохимика*. Мир, 1991, 543 с.
19. Симонян А. В., Саламатов А. А., Покровская Ю. С., Аванесян А. А. *Использование нингидриновой реакции для количественного определения α-аминокислот в различных объектах: методические рекомендации*. ВолГМУ, Волгоград, 2007, 106 с.
20. Тарасевич Б. Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. М.: МГУ, 2012, 54 с.
21. Романовский И. В. *Основы биоорганической химии. Ч. 1: Теоретические основы биоорганической химии*. Минск, БГМУ, 2004, 119 с.
22. Братцева И. А., Гончаров В. И. *Биоорганическая химия*. Учебное пособие. Ставрополь, Изд. СГМА, 2010, 196 с.
23. Грандберг И. И. *Органическая химия*. М.: Дрофа, 2002, 454 с.
24. Greenstein J. P. and Winitz M. *The Chemistry of the Amino Acids*. Vol. I–III. Wiley & Sons, N.Y., 1961, 2872 p.
25. Введенский А. В., Бобринская Е. В., Карташова Т. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, т. 8, № 4, с. 264–272.
26. Laviron E. // *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 63, pp. 245–261. DOI: 10.1016/0368-1874(75)80059-1
27. Laviron E. // *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 382, pp. 111–127. DOI: 10.1016/0022-0728(94)03684-u
28. *Электроаналитические методы. Теория и практика* / Ред. Ф. Шольц. Пер. с англ. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. 326 с.
29. Bockris J. O` M., U. Shahed M. K. *Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach*. Plenum Press: N.Y., London, 1993, 1014 p.

## ANODIC OXIDATION OF DIFFERENT IONIC FORMS OF SERINE ON THE Pt(Pt)-ELECTRODE

© 2018 N. E. Kuleshova, A. V. Vvedenskii\*, E. V. Bobrinskaya\*\*

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia

\*e-mail: [alvved@chem.vsu.ru](mailto:alvved@chem.vsu.ru)

\*\*e-mail: [elena173.68@mail.ru](mailto:elena173.68@mail.ru)

Received 02.02.2018

**Abstract.** The task of the work was to establish the influence of the charge state serine determined by the pH value of the medium on kinetic regularities and quantitative characteristics of the process of its anodic oxidation on a platinized platinum electrode.

The study was performed by the methods of voltammetry, coulometry, rotating disk electrode and IR-spectroscopy with Fourier transform. As base solutions used 0.1 M NaOH, 0.05 M solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and acetate buffer with a concentration of salt and acid, 0.5 M and 0.05 M, respectively.

The electrode potentials region of the electrochemical conversion of the amino acid was determined. The current of oxidation of anion serine is significantly higher, than cation or zwitterionic form. This can be explained by difference in adsorption activity of anion serine on the surface of platinized platinum. The concentration of the various ionic forms of serine in solution before and after electrooxidation was determined photometrically.

It is shown that serine electrooxidation occurs with the participation of 2 electrons in acidic and alkaline environments, whereas zwitterion oxidation is accompanied by 4 electrons transfer. It is established that electrooxidation of serine is carried out from an adsorbed state regardless of solution pH. The possible kinetic scheme of the electrooxidation process is proposed. The rate of electrooxidation of the cation or anion of serine is determined by the stage of transfer of the first electron. The rate of electrooxidation of zwitterion of serine is determined by the stage of transfer of the second electron. Electrooxidation of all ionic forms of serine is kinetically irreversible.

**Keywords:** serine, amino acid, electrooxidation, voltammetry.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/479>

### REFERENCES

1. Tukavkina N. A. *Bioorganicheskaya khimiya* [Bioorganic Chemistry]: A Textbook for Universities. Moscow, Drofa Publ., 2005, 542 p. (in Russ.)
2. Gu Yan-Juan, Sun Shi-Gang, Chen Sheng-Pei, Zhen Chun-Hua, Zhou Zhi-You. *Langmuir*, 2003, vol. 19, pp. 9823-9830. DOI: 10.1021/la034758i
3. Huerta F., Morallon E., Cases F., Rodes A., Vazquez J. L., Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 431, pp. 269-275. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00212-X
4. Huerta F., Morallon E., Vasquez P., Jose L., Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 475, pp. 38-45. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00337-x
5. Horanyi G. A. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 304, pp. 211-217. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85503-h
6. Huerta F., Morallyn E., Perez J. M., Vazquez J. L., Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 489, pp. 92-95. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00202-3
7. Kong De-Wen, Huan-Wen Chen, Ming Li, Wei Jin, Qin-han Jin, Jian Zheng. *Chem. J. Chinese Universities*, 2009, vol. 30, № 10, p. 2040.
8. Xiao X. Y., Sun, S. G., Yao J. L., Wu, Q. H., Tian Z. Q. *Langmuir*, 2002, vol. 18, pp. 6274-6279. DOI: 10.1021/la025817f
9. Safonova T. Y., Hidirov Sh. Sh., Petrii O. A. *Russ. J. Electrochem.*, 1984, vol. 20 (12), p. 1666. (in Russ.)
10. Tumanova E. A., Safonov A. U. *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34 (2), p. 170. (in Russ.)
11. Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho Y. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 463, pp. 218-223. DOI: 10.1016/S0022-0728(98)00458-6
12. Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kraschenko T. G., Vitnova O. A., Kuleshova N. E. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2013, no. 2, pp. 19-26. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2013/02/2013-02-03.pdf>
13. Kraschenko T. G., Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kuleshova N. E. *Condensed Matter and Interphase*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 42-49. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_16\\_1\\_2014\\_007.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_1_2014_007.pdf)
14. Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kraschenko T. G., Kartashova T. V. *Electrooxidation of Glycine and  $\alpha$ -Alanine on Platinum: Linear-Sweep Voltammetry and*

*FTIR Analysis. Voltammetry: Theory, Types and Applications*. New York (USA), 2014, p. 293.

15. Damaskin B. B., Petrii O. A., Tsyrlina G. A. *Electrokhimiya* [Electrochemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 2001, 623 p. (in Russ.)

16. Damaskin B. B., Petrii O. A. *Vvedenie v elektrokhimicheskyu kinetiku* [Introduction to Electrochemical Kinetics]. Moscow, Vyshaya Shkola Publ., 1983, 399 p. (in Russ.)

17. Frumkin A. N., Bagotskii V. S., Iofa Z. A., Kabanov B. N. *Kinetika elektrodnykh processov* [Kinetics of Electrode Processes]. Moscow, Izdat. Moskovsk. Universiteta Publ., 1952, 319 p. (in Russ.)

18. Doston R., Eliot D., Eliot U., Djons K. *Spravochnik biokhimiya* [Biochemistry Handbook]. Mir Publ., 1991, 543 p. (in Russ.)

19. Simonyan A. V., Salamatov A. A., Pokrovskaya U. S., Avanesyan A. A. *Ispolzovanie ninhidrinovoi reaktsii dlya kolichestvennogo opredeleniya  $\alpha$ -aminokislot v razlichnykh objektakh: metodich. Rekomendatsii* [The Use of Ninhydrin Reaction for the Quantitative Determination of  $\alpha$ -Amino Acids in Various Objects: Methodical Recommendations]. Volgograd, VOGMU Publ., 2007, 106 p. (in Russ.)

20. Tarasevich B. N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. Spravochnye materialy* [The IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds. Handbook]. Moscow, MGU Publ., 2012, 54 p. (in Russ.)

21. Romanovskii I. V. *Osnovy bioorganicheskoi khimii. Vol. 1. Tepreticheskie osnovy bioorganicheskoi khimii* [Bases of Bioorganic Chemistry. Part 1: Theoretical Foundations of Bioorganic Chemistry]. Minsk, BMGU Publ., 2004, 119 p. (in Russ.)

22. Bratseva I. A., Goncharov V. I. *Bioorganicheskaya khimiya. Uchebnoe posobie* [Bioorganic Chemistry. Tutorial], Stavropol, SGMA Publ., 2010, 196 p. (in Russ.)

23. Grandberg I. I. *Organicheskaya khimiya* [Organic Chemistry]. Moscow, Drofa Publ., 2002, 454 p. (in Russ.)

24. Greenstein, J. P. and Winitz, M. *The Chemistry of the Amino Acids*, Vol. I–III, Wiley & Sons, N.Y. 1961. 2872 p.

25. Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kartashova T. V. *Condensed Matter and Interphase*, 2006, vol. 8, no. 4, pp. 264–272. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_08\\_4\\_2006\\_002.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_08_4_2006_002.pdf) (in Russ.)

26. Laviron E. *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 63, pp. 245–261. DOI: 10.1016/0368-1874(75)80059-1

27. Laviron E. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 382, pp. 111–127. DOI: 10.1016/0022-0728(94)03684-u

28. Scholz F. *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 319 p. DOI: 10.1007/978-3-662-04757-6

29. Bockris J. O' M., U. Shahed M. K. *Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach*. Plenum Press: N. Y., London, 1993, 1014 p.

---

*Введенский Александр Викторович* – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: [alvved@chem.vsu.ru](mailto:alvved@chem.vsu.ru)

*Бобринская Елена Валерьевна* – к. х. н., доцент, кафедра физической химии Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473) 2208538, e-mail: [elena173.68@mail.ru](mailto:elena173.68@mail.ru)

*Кулешова Надежда Евгеньевна* – инженер кафедры физической химии Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473) 2208538, e-mail: [kuleshova\\_nadya28@mail.ru](mailto:kuleshova_nadya28@mail.ru)

*Alexander V. Vvedenskii* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University, tel.: +7 (473) 2208546, e-mail: [alvved@chem.vsu.ru](mailto:alvved@chem.vsu.ru)

*Elena V. Bobrinskaya* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208538, e-mail: [elena173.68@mail.ru](mailto:elena173.68@mail.ru)

*Nadazhda E. Kuleshova* – engineering of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208538, e-mail [kuleshova\\_nadya28@mail.ru](mailto:kuleshova_nadya28@mail.ru)