На правах рукописи

Кулешова Надежда Евгеньевна

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ D,L-СЕРИНА НА ПЛАТИНЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

02.00.05 – электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор **Введенский Александр Викторович**
Официальные оппоненты:	**Смирнова Нина Владимировна,** доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И Платова», технологический факультет, кафедра «Химические технологии», профессор
	Веденяпина Марина Дмитриевна, доктор химических наук, ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, группа №34 "Жидкофазные каталитические и электрокаталитические процессы" инновационно-технический отдел, ведущий научный сотрудник
Ведущая организация:	**ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»**

Защита состоится «14» марта 2019г. в 14^{00} на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в зональной научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте http://www.science.vsu.ru

Автореферат разослан «11» января 2019г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Борис Владимирович
Сладкопевцев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Интенсивное развитие сенсорных аналитических систем, в частности, электрохимических биосенсоров, определяет необходимость решения сложной проблемы электродных процессов в водных растворах органических соединений, в частности, аминокислот, 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.

Степень разработанности темы.

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

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

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

Задачи работы:

1. Сравнить электрохимическую активность различных ионных форм D, L - серина на платинированном платиновом электроде;
2. Сопоставить электрохимическую активность аниона серина на платинированной и компактной платине.

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

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

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

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

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

Научная новизна:

1. Электрохимическая активность D,L - серина на платине зависит от ионной формы аминокислоты и уменьшается в ряду анион>катион>цвиттер-ион, что главным образом связано с различием в степени заполнения поверхности соответствующими ионными формами.

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

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

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость исследований:

Полученные результаты могут быть полезны:

— при формировании общей оценки окислительно-восстановительной активности аминокислот;

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

— при разработке мер противокоррозионной защиты металлов;

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

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

Методология и методы исследования.

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

Положения, выносимые на защиту:

- Анодное окисление серина на платине является кинетически необратимым процессом, осуществляется из адсорбированного состояния и контролируется стадией переноса заряда.
- Продуктами электроокисления катиона и цвиттер-иона серина на платиновом электроде являются CO_2, NH_3 и уксусная кислота, тогда как в случае аниона серина это CO_2, NH_3 и гидроксикарбоновая кислота.
- Адсорбция аниона серина на платине описывается логарифмической изотермой Темкина для энергетически равномерно-неоднородной поверхности, а кинетика процесса адсорбции подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича. На платинированной платине адсорбция аниона серина сопровождается диссоциацией.

Личный вклад автора.

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

Степень достоверности и апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на VI, VII и VIII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж – 2012, 2015, 2018), 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (Москва – 2015), Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа –

2015, 2016, 2018), III Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс - 2017).

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы диссертационной работы и выбор объектов, сформулированы цель и задачи исследования. Изложены научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Обзор литературы. Проанализированы данные о физико-химических свойствах и электрохимическом поведении аминокислот в водных растворах на различных по природе металлических электродах. Показано, что процессы адсорбции и анодного окисления аминокислот в основном изучены на качественном уровне; данные разных авторов зачастую противоречивы.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Электродами служили гладкая и платинированная платина.

Для исследования адсорбции серина применяли методы электроокисления в адсорбционном слое и бестоковой хронопотенциометрии.

Анодное окисление аминокислоты изучали с привлечением вольтамперометрии на стационарном и вращающемся дисковом электродах, импедансной спектроскопии, кулонометрии, фотоколориметрии, а также модулированной по потенциалу in-situ отражательной ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Потенциалы приведены по с.в.э.; токи, заряды и емкости нормированы на единицу истинной поверхности.

Использованы стеклянная ячейка с неразделенным электродным пространством и тонкослойная спектроэлектрохимическая ячейка с кварцевым окном. Оборудование - потенциостат IPC-Compact, частотный анализатор FRA, фотоколориметр ФЭК-56М и FTIR-спектрометр Vertex-70.

Глава 3. Кинетические закономерности электроокисления различных ионных форм D,L-серина на платинированной платине. В данном разделе работы обсуждаются результаты вольтамперометрии и ИК-спектроскопии, полученные в водных растворах серина с различным значением pH на Pt(Pt) электроде. Установлено, что в зависимости от ионной формы электрохимическая активность серина на платине распределяется следующим образом: анион>катион>цвиттер-ион (табл. 1).

Факт электропревращения аминокислоты при потенциалах анодных максимумов подтвержден методом кулонометрии, дополненным аналитическим определением серина в растворах с различным значением pH. Определение концентрации аминокислоты проводили по методике представленной в [1], основанной на качественной реакции аминокислот с нингидрином.

Таблица 1. Значения потенциалов и амплитуд максимумов электроокисления серина, полученных на Pt(Pt) в растворах с разным значением pH при v=0,004мВ/с и концентрации серина, равной 0,05М.

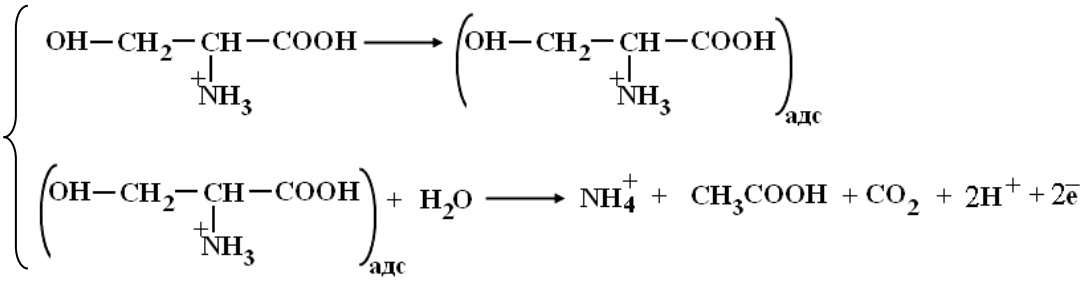
pH	Первый анодный максимум		Второй анодный максимум	
	E^m, В	i^m, мкА/см^2	E^m, В	i^m, мкА/см^2
13,0	0,135 ± 0,007	7,9 ± 0,3	0,678 ± 0,033	9,8 ± 0,5
5,7	0,522 ± 0,020	2,2 ± 0,1	1,083 ± 0,054	7,6 ± 0,4
1,2	0,747 ± 0,032	2,7 ± 0,1	1,000 – 1,350	7,9 ± 0,4

Найдено, что максимумы тока на вольтамперограммах, полученных при всех значениях pH, действительно связаны с процессом электроокисления соответствующей ионной формы аминокислоты. При этом выход по току близок к 100 % при условии, что в анодной реакции участвует два электрона - при окислении катиона и цвиттер-иона, тогда как анодный процесс с участием аниона серина должен быть трехэлектронным.

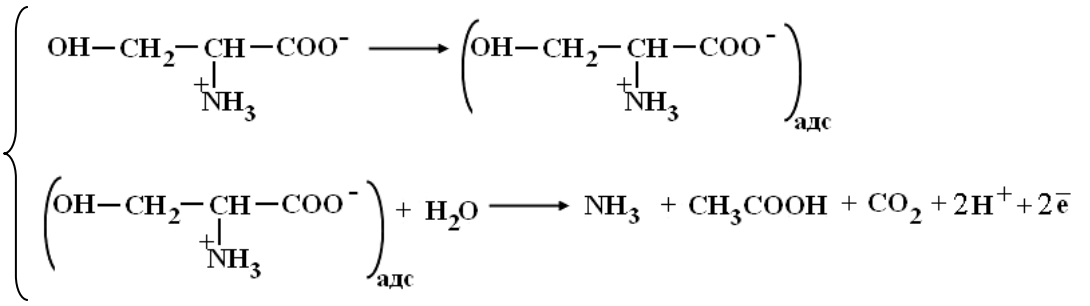
С целью уточнения природы продуктов электропревращения D,L-серина на Pt(Pt) при разных значениях pH, получены ИК-спектры поглощения раствора серина после завершения процесса его анодного окисления в течение длительного времени.

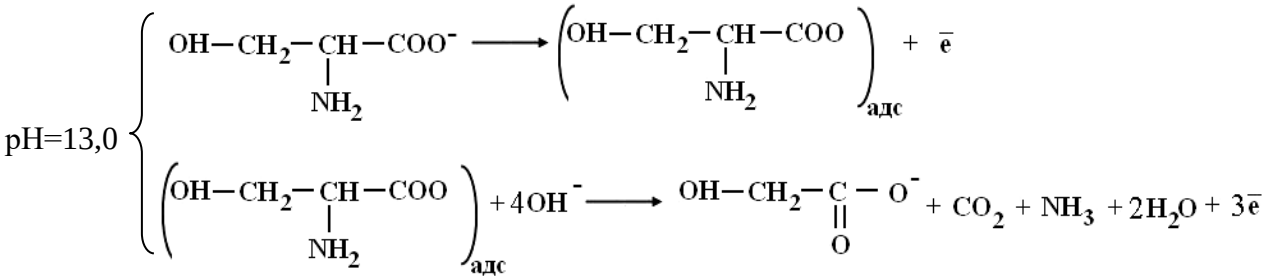
На основании полученных данных о продуктах электроокисления серина, а также с учетом результатов кулонометрии, предложены вероятные схемы электропревращения аминокислоты на платинированной платине для различных сред, отличающихся по значению pH:

pH=1,2



pH=5,7





Ток i^m в максимуме анодной ветви i,E(t)-зависимости, как и соответствующий ему потенциал E^m, достаточно существенно меняются с концентрацией серина и скоростью сканирования потенциала; оба параметра не зависят от скорости вращения Pt(Pt)-ВДЭ. Характерно, что зависимости i^m от скорости сканирования электродного потенциала v оказались линейными (рис. 1), причем для всех ионных форм аминокислоты. Последнее, согласно теории метода линейной вольтамперометрии, соответствует лимитирующей стадии переноса заряда, осложненной адсорбцией реагента.

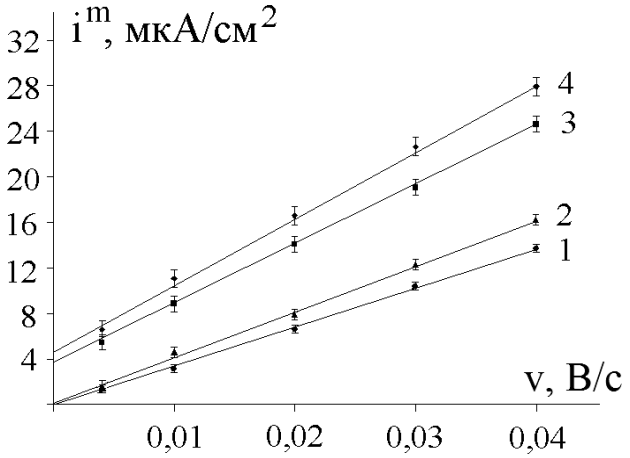


Рис. 1 Зависимости плотности тока в первом (1, 2, 3) и втором (4) максимуме электроокисления серина от скорости сканирования потенциала, полученные на Pt(Pt) электроде: pH = 1,2 (1); 5,7 (2) и 13,0 (3 и 4).

Зависимости E^m – lgv также оказались линейными для обоих анализируемых максимумов электроокисления серина. При этом значения параметра $dE^m/d\lg v$ оказались близки к теоретическим: для первого максимума электроокисления аниона и катиона серина они составляют 0,160 ± 0,020 и 0,120 ± 0,010В соответственно, тогда как для анодного процесса с участием цвиттер-иона величина наклона близка к 0,085 ± 0,009В. Данный результат свидетельствует о том, что скорость анодного электроокисления цвиттер-ионной формы серина определяется скоростью переноса второго электрона, тогда как для аниона и катиона – «отрывом» первого.

Показательно, что с ростом концентрации серина увеличиваются и значения i^m, при этом параметры $d\lg i^m/d\lg C_{Ser}$ для обоих максимумов

анодного окисления серина оказались положительными, но заметно меньше единицы (табл. 2). Таким образом, процессы электроокисления всех ионных форм серина являются многостадийными и осуществляются из адсорбированного состояния, при этом доминирующей адсорбционной формой является именно Red – форма.

Таблица 2. Наклоны линейных $\lg i^m$, $\lg C_{Ser}$ - зависимостей, полученные на Pt(Pt) электроде в средах с разным значением pH.

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

Глава 4. Роль структурно-морфологического состояния поверхности электрода в кинетике процесса электроокисления аниона серина. Анион серина проявляет электрохимическую активность, причем как на компактном, так и структурно-разупорядоченном платиновом электроде.

Развитие поверхности приводит к заметному, почти в три раза, увеличению скорости электроокисления, найденной в расчете на истинную площадь электродной поверхности, а также к достаточно заметному смещению потенциала электроокисления серина в область более положительных значений (табл. 3).

Таблица 3. Значения потенциалов и амплитуд максимумов электроокисления аниона серина, полученные на гладкой и платинированной платине при v=0,020 В/с и концентрации аминокислоты равной 0,05 М.

Электрод	Первый анодный максимум		Второй анодный максимум	
	E_1^m, В	i_1^m, мкА/см^2	E_2^m, В	i_2^m, мкА/см^2
Pt	0,120 ±0,006	5,4±0,5	0,720 ±0,025	6,5±0,3
Pt(Pt)	0,212 ±0,011	14,0±0,8	0,911 ±0,040	17,4±0,7

Первое может быть связано только с более высокой адсорбционной и (или) каталитической активностью поверхности Pt(Pt)- электрода, а второе, скорее всего, говорит о различной природе образующихся в процессе электроокисления продуктов.

Факт электроокисления аниона серина на гладкой платине в области потенциалов анодных максимумов подтвержден кулонометрическим методом.

С целью уточнения природы продуктов электропревращения серина на гладком Pt электроде получены in situ ИК-спектры отражения в широкой

области потенциалов. На основании результатов электрохимического и ИК-спектроскопического анализа предложены вероятные схемы анодного процесса электроокисления аниона серина на гладкой и платинированной платине:

Pt

$$OH-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^- \longrightarrow \left(OH-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^-\right)_{адс}$$

$$\left(OH-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^-\right)_{адс} + OH^- \longrightarrow \left(OH-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-COOH\right)_{адс} + NH_3 + 2\,\bar{e}$$

$$\left(OH-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-COOH\right)_{адс} \longrightarrow \left(OH-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H\right)_{адс} + CO_2$$

$$\left(OH-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H\right)_{адс} + 3\,OH^- \longrightarrow OH-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-O^- + 2H_2O + 2\,\bar{e}$$

Pt(Pt)

$$OH-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^- \longrightarrow \left(OH-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO\right)_{адс} + \bar{e}$$

$$\left(OH-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO\right)_{адс} + 2OH^- \longrightarrow \left(OH-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-\right)_{адс} + CO_2 + NH_3 + H_2O + 2\,\bar{e}$$

$$\left(OH-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-\right)_{адс} + 2OH^- \longrightarrow OH-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-O^- + H_2O + \bar{e}$$

Положение и амплитуда максимумов тока, полученных на гладкой платине, инвариантны к скорости вращения дискового электрода, а это значит, что процесс электроокисления серина на гладкой платине, так же как и на платинированной, имеет не диффузионную природу.

Для оценки кинетических закономерностей процесса электроокисления серина, как и в предыдущей главе, анализировано влияние скорости сканирования потенциала (v) и концентрации электроактивного вещества на положение и величину анодного тока. Установлено, в частности, что соответствующие зависимости i^m – v на обоих электродах линейны, а значит лимитирующей стадией электроокисления серина не только на Pt(Pt), но и на Pt является перенос заряда, причем процесс электроокисления протекает из адсорбированного состояния.

Зависимости потенциала максимума электроокисления E^m от lgv также оказались линейными. Однако, если на Pt(Pt) величина наклона близка к 0,120В, то для гладкого электрода наклон данной зависимости оказался равен 0,060В. Последнее означает, что лимитирующей стадией анодного

процесса на компактном Pt электроде является стадия переноса второго электрона, тогда как на электроде с развитой поверхностью – первого.

Показательны данные о характере влияния концентрации серина и фонового электролита на положение и амплитуду анодных максимумов. Если амплитуда первого анодного максимума увеличивается с ростом pH раствора, то второго – уменьшается (рис. 2). Наклоны зависимостей токов анодных максимумов от концентрации фонового раствора оказались меньше единицы, что свидетельствует об участии в процессе электроокисления аниона серина адсорбированных OH^- частиц.

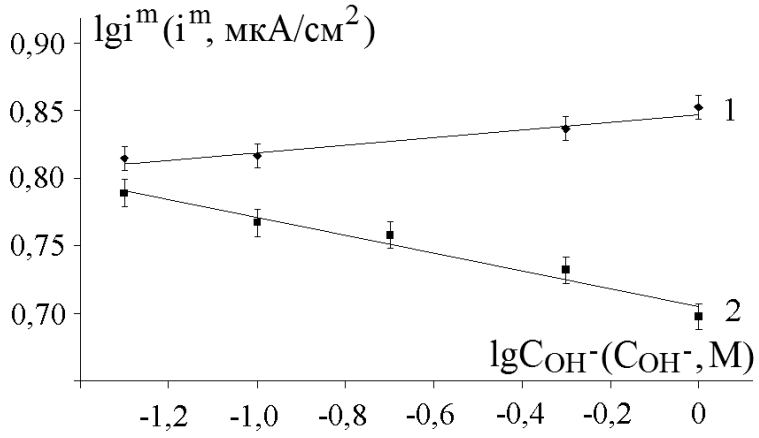


Рис. 2 Зависимости тока в первом (1) и втором (2) максимуме электроокисления аниона серина от концентрации OH^-, полученные на гладком Pt электроде.

Зависимости lgi^m - lgC_{Ser} (рис. 3) линейны для обоих анализируемых максимумов, при этом значения наклонов данных зависимостей оказались больше нуля, но меньше единицы (табл. 4). Последнее означает, что процессы электроокисления аниона серина как на гладком, так и платинированном платиновом электроде являются многостадийными и осуществляются из адсорбированного состояния.

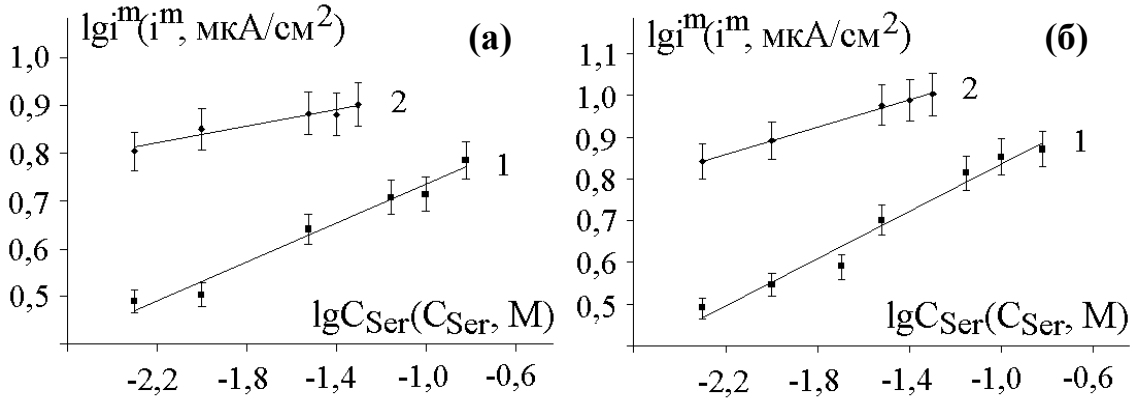


Рис. 3 Зависимости тока в максимуме электроокисления аниона серина от концентрации, полученные на Pt (1) и Pt(Pt) (2): а) первые анодные максимумы; б) вторые анодные максимумы.

Таблица 4. Значения наклонов линейных $\lg i^m$, $\lg C_{Ser}$ - зависимостей при разной структуре поверхности платинового электрода.

	Параметр $d\lg i^m / d\lg C_{Ser}$	
	Первый максимум	Второй максимум
Pt	0,18±0,02	0,28±0,03
Pt(Pt)	0,21±0,03	0,32 ± 0,04

Глава 5. Адсорбция аниона серина на гладкой и платинированной платине. В растворе фонового электролита в системе Pt(Pt), $H_2|OH^-$ || $Cl^-|$ AgCl, Ag, Pt реализуется квазиравновесный водородный электрод. Об этом свидетельствует линейность зависимости потенциала от pH, причем ее наклон составляет -0,061 ± 0,005В, что близко к нернстовскому.

Введение добавки аминокислоты приводит к смещению потенциала электрода в область более положительных значений. Однако линейность зависимости E – pH, как и ее наклон, сохраняются, т.е. добавка аминокислоты не нарушает равновесия, а лишь изменяет степень заполнения поверхности платины ад-атомами водорода. Полученные данные позволяют сделать вывод, что адсорбция серина, скорее всего, не сопровождается его деструкцией с образованием дополнительного атомарного водорода. В то же время нельзя исключить процесс диссоциативной хемосорбции аниона аминокислоты с образованием более крупных, чем H, молекулярных фрагментов.

Изучение процесса адсорбции аниона серина на платине проводили методом снятия кривых заряжения; степень заполнения поверхности рассчитывали по формуле:

$$\Theta_{Ser} = \frac{q_H^{\phi} - q_H}{q_H^{\phi}},$$

где q_H^{ϕ} – заряд, затраченный на создание монослоя атомарного водорода на электроде в растворе фонового электролита, q_H – аналогичный заряд, найденный в растворе с добавкой аминокислоты. По полученным значениям Θ_{Ser} построены кинетические (рис. 4), а также стационарные изотермы адсорбции аниона серина на платине.

Установлено, что с ростом времени адсорбции, а также содержания серина в растворе, для обоих электродов наблюдается заметное увеличение степени заполнения поверхности, обусловленное накоплением аминокислоты, причем значения Θ_{Ser} для гладкого платинового электрода выше, при одной и той же объемной концентрации серина, чем для платинированного.

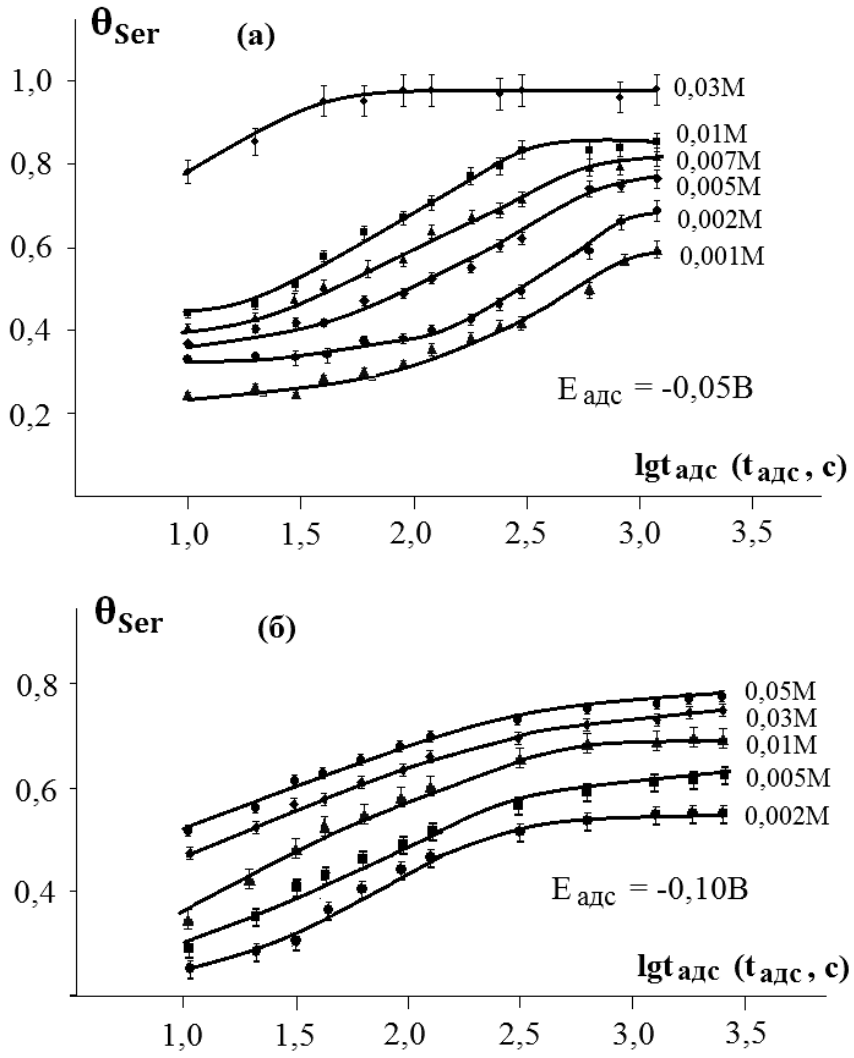


Рис. 4 Кинетические изотермы адсорбции аниона серина на гладком (а) и платинированном платиновом электроде (б)

Путем сопоставления экспериментально полученных стационарных, а также кинетических изотерм с имеющейся базой теоретически найденных [2], устанавливали тип изотермы, наилучшим образом описывающей процесс адсорбции аниона серина. Математический анализ проводили в два этапа. На первом экспериментальные Θ_{Ser}, C_{Ser}-зависимости перестраивали в полулогарифмических координатах, соответствующих базе основных изотерм одноцентровой адсорбции [3]. Анализ показал, что в этих координатах большинство из использованных изотерм в принципе может быть привлечено для описания исследуемого адсорбционного процесса (табл.5).

Таблица 5. Коэффициенты корреляции линейных участков стационарных изотерм адсорбции аниона серина.

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

Поэтому на втором этапе обработки опытная Θ_{Ser}, C_{Ser} - кривая перестраивалась в т.н. «прямых» координатах, индивидуальных для каждого типа изотермы, причем дополнительно учитывающих возможность, как диссоциации, так и димеризации адсорбата [3].

Оказалось, что адсорбция аниона серина на гладкой платине является недиссоциативной и описывается изотермой Темкина (рис. 5):

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

т.е. протекает на энергетически равномерно-неоднородной поверхности. Для Pt(Pt) процесс адсорбции описывается также изотермой Темкина, но только с учетом диссоциации адсорбата (рис. 6). Для обоих электродов кинетика адсорбции подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича.

Из величин наклонов кинетических и стационарных изотерм адсорбции получены значения фактора энергетической неоднородности поверхности $\bar{f}$ для Pt и Pt(Pt) электродов. Кроме того, определены величины стандартной энергии Гиббса и констант равновесия процессов обменной недиссоциативной ($K_a(0)$) и диссоциативной ($K'_a(0)$) адсорбции аниона серина соответственно на гладкой и платинированной платине (табл.6). Полученные результаты, в частности, свидетельствуют о заметном хемосорбционном взаимодействии между анионом серина и поверхностью платинового электрода.

Таблица 6. Характеристики процесса адсорбции аниона серина на Pt и Pt(Pt) электродах.

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

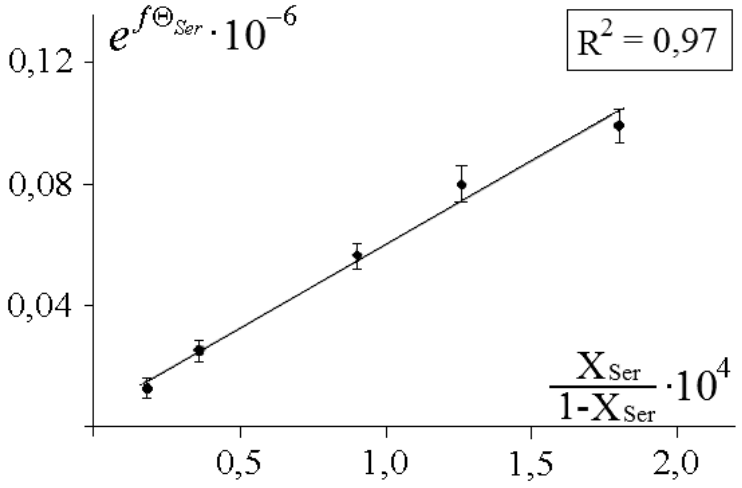


Рис. 5 Концентрационная изотерма адсорбции аниона серина на Pt, представленная в т. н. «прямых» координатах изотермы Темкина, но без учета диссоциации и димеризации адсорбата.

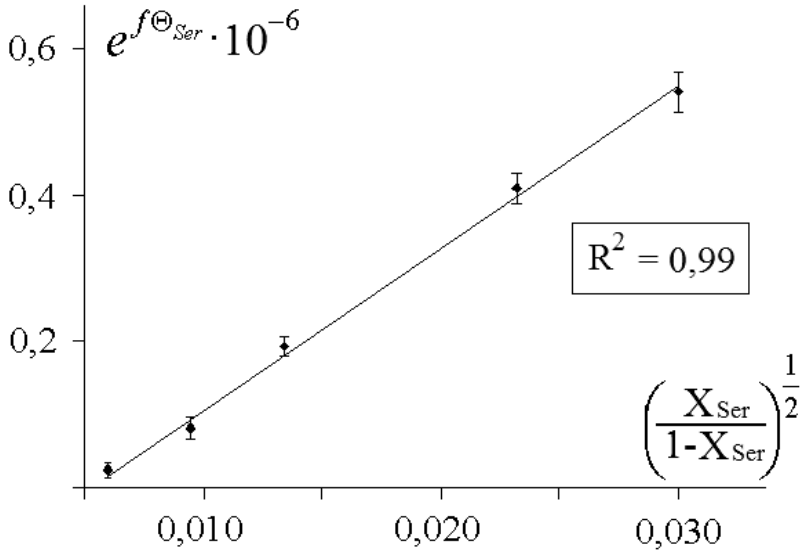


Рис. 6 Концентрационная изотерма адсорбции аниона серина на Pt(Pt), представленная в координатах изотермы Темкина с учетом эффекта диссоциации адсорбата.

ВЫВОДЫ

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

2. Анион серина проявляет заметную электрохимическую активность на платине. Развитие ее поверхности приводит к изменению значений потенциалов анодных максимумов тока на вольтамперограмме, а также скорости электроокисления Ser^-, найденной в расчете на истинную площадь электродной поверхности.
3. Процесс электроокисления всех ионных форм серина, причем с заметной скоростью, начинается уже в области потенциалов заряжения двойного электрического слоя и характеризуется двумя основными максимумами тока.
4. Основными продуктами электроокисления катиона и цвиттер-иона серина на Pt(Pt) являются CO_2, NH_3 и уксусная кислота, при этом в процессе участвует два электрона. В случае аниона серина продуктами анодной реакции являются CO_2, NH_3 и гидроксикарбоновая кислота, причем как на гладком платиновом электроде, так и на платинированном; количество отщепляемых электронов соответственно равно четырем и трем.
5. Процесс электроокисления серина на гладкой и платинированной платине является кинетически необратимым и лимитируется переносом заряда, при этом окислению подвергаются адсорбированные частицы.
6. Стадия, которая контролирует процесс анодного окисления серина, зависит не только от ионной формы аминокислоты, но и от структуры поверхности платинового электрода. Так, если электроокисление катиона и аниона серина на платинированном электроде лимитируется первой одноэлектронной стадией, то для цвиттер-иона замедленной уже является стадия переноса второго электрона. Она же определяет и скорость анодного процесса с участием аниона серина на компактной платине.
7. В зависимости от концентрации аминокислоты и OH^--ионов в растворе, доминирующей адсорбционной формой может быть как сам анион серина, так и продукты его анодного окисления. Адсорбция всех участников процесса электроокисления серина на платине не является ленгмюровской.
8. Адсорбция аниона серина на поверхности Pt и Pt(Pt) электродов может быть описана логарифмической изотермой Темкина, при этом кинетика адсорбции подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича. Однако если на Pt(Pt) электроде адсорбция аниона серина сопровождается его диссоциацией, то на гладкой платине она недиссоциативна.
9. Средние значения фактора энергетической неоднородности поверхности $\bar{f}$ для Pt и Pt(Pt)электродов составляют 7,5 и 15,5 соответственно. Достаточно высокие значения $\bar{f}$ свидетельствуют о существенной разнице в энергии связи между атомами платины и анионом серина.
10. Величины стандартной энергии Гиббса и констант равновесия процессов обменной недиссоциативной - на гладкой, и диссоциативной адсорбции аниона серина - на платинированной платине свидетельствуют о химической природе доминирующих сил взаимодействия Ser^- с поверхностью платинового электрода.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Анодное окисление аниона серина на гладкой и платинированной платине / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Электрохимия. – 2018. – Т.54. №7. – С.679-685.

2. Адсорбция аниона серина на гладкой и платинированной платине / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Электрохимия. – 2018. – Т.54. №11. – С.928-935.

3. Анодное окисление различных ионных форм серина на Pt(Pt)-электроде / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т.20. №1. – С.75-84.

4. Кинетика электрохимического окисления аниона глицина на золоте / Т.Г. Кращенко, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская, **Н.Е. Кулешова** // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т.16. №1. – С.42-49.

5. Кинетика анодного окисления анионов моно- и дикарбоновых аминокислот на Pt / А.В. Введенский, Е.В. Бобринская, Т.Г. Кращенко, О.А. Витнова, **Н.Е. Кулешова** // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2013. – №2. – С.19-26.

6. Влияние структурной изомерии и природы заместителей на электрохимическое поведение анионов моно- и дикарбоновых аминокислот на Pt / А.В. Введенский, Е.В. Бобринская, **Н.Е. Кулешова,** Т.Г. Кращенко // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН - 2012): материалы VI Всероссийской конференции, г. Воронеж, 15-19 октября 2012 г. – Воронеж, 2012. – С.41-43.

7. Regularities of Anodic Oxidation of Number Anions of Amino Acids on Platinum / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская, Е.А. Попова // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry, Moscow, 21-23 Oct. 2015 : book of abstracts. – Moscow, 2015. – P.59.

8. Закономерности процессов анодного окисления глицина и α-аланина на золоте в щелочном растворе. Сравнительный анализ / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы Всероссийской молодежной конференции, г. Уфа, 24-27 мая 2015 г. – Уфа, 2015. – С.213-217.

9. Кинетические закономерности процессов анодного окисления анионов глицина и а-аланина на золотом электроде. Сравнительный анализ / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН - 2015): материалы VII Всероссийской конференции, г. Воронеж, 10-13 ноября 2015 г. - Воронеж, 2015. – С.98-99.

10. Закономерности процесса анодного окисления серина на гладкой и платинированной платине в щелочной среде. Сравнительный анализ / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы II Всероссийской молодежной конференции, г. Уфа ,18-21 мая 2016 г. – Уфа, 2016. – С.245-247.

11. Влияние состояния поверхности платинового электрода на закономерности процесса электроокисления аниона серина / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник материалов III Международной научной конференции молодых ученых, г. Энгельс, 25-28 апреля 2017г. – Саратов, 2017. – Т.1. С.233-236.

12. Адсорбция аниона серина на гладкой и платинированной платине / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы III Всероссийской молодежной конференции, г. Уфа ,16-19 мая 2018 г. – Уфа, 2018. – С.376-377.

13. Электроокисление серина на гладкой и платинированной платине / **Н.Е. Кулешова**, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН - 2018): материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета, г. Воронеж, 8-11 октября 2018. - Воронеж, 2018. – С.125-126.

Работы №1-5 опубликованы в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных журналах.

Список цитируемой литературы

1. Использование нингидриновой реакции для количественного определения α – аминокислот в различных объектах: методические рекомендации [Текст]/ А. В. Симонян [и др.]. – Волгоград : ВолГМУ, 2007. - 106с.
2. Бобринская, Е.В. Анализ жидкофазной адсорбции с привлечением формализма обобщенных изотерм. Ч. 1. Термодинамика и кинетика процесса [Текст] / Е.В. Бобринская, А.В. Введенский, Т.В. Карташова, Т.Г. Кращенко // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – №8. – С.1.
3. Карташова, Т. В. Адсорбция и электроокисление глицина и α – аланина на платине [Текст] : дисс. … канд. хим. наук : 02.00.05 / Карташова Татьяна Викторовна. – Воронеж, 2007. – 203с.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Введенскому Александру Викторовичу за руководство научной работой и обсуждение полученных результатов.

Автор искренне признателен Бобринской Елене Валерьевне за помощь в проведении экспериментальных исследований, тщательное и детальное обсуждение результатов, моральную поддержку и понимание.

Автор благодарен преподавательскому составу кафедры физической химии Воронежского государственного университета за внимание, проявленное к работе, ценные консультации и полезные замечания.