

РЕЗЮМЕ

Потенциодинамическим методом и методом хронопотенциометрии с контролируемым током на платиновом электроде исследован процесс электроокисления молекул аспарагиновой кислоты в щелочной среде. Квантово-химическими расчётами подтверждено, что реакция электрохимического окисления кислоты в данной среде есть многостадийной, а образованный иминоспирт является конечным продуктом окисления аспарагиновой кислоты.

SUMMARY

Explored electrooxidation processes of aspartic acid at the platinum electrode by potentiodynamic and chronopotentiometric with controlled sinusoid current methods in alkaline media. Quantum-chemical calculations proved, that electrochemical oxidation reaction of acid in that media is multistaged. Stated conclusions, that created imine alcohol is final product of aspartic acid oxidation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хазанова О.А., Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Электроокисление органических веществ на платиновом электроде // Докл. АН СССР. - 1965. - №5. - Т.9. - С.588-596.
2. Ф.Я. Армстронг. Вольтамперометрия белковых пленок: выяснение механизмов биологического окисления и восстановления. // Электрохимия. - 2002. - Т. 38. - №1. - С. 58-73.
3. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ - Л.: Химия, 1976. - 285 с.
4. Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е. Электрохимия органических соединений. Тезисы докладов XVI Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений " ЭХОС-2006" - Новочеркасск. - 2006. - С. 146.
5. Годжаев Н., Алиев И.- Баку. Квантово-химические расчеты электронной структуры аминокислотных остатков пролина и L-,D- изомеров аспарагиновой кислоты // Журнал университета Кавказ, серия Естественная и техника. - 2006. - №17. - С.99-106.
6. Potentiometric studies on some α -amino acid-Schiff bases and their manganese (III) complexes in dimethylsulfoxide-water mixtures at 25°C. // J. Solut. Chem. - 2004. - N12. - P. 1539-1547.
7. Білий О.В., Галаган Р.Л., Біла Л.М., Гуржій Т.В. Про застосування осцилографічної полярографії на твердих електродах // Фармац. журнал. - 1981. - №6. - С. 45.
8. Делимарский Ю. К., Скобец Е.М. Полярография на твердых электродах. - К.: Техника, 1970. - С. 134.
9. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по осциллографической полярографии. - М.: Высшая школа, 1973. - С. 94-101.
10. Химия. Справочное руководство / (Перевод с немецкого под редакцией Ф.Г. Гаврюченкова и др.) / - Л.: Химия, 1975. - С.347.
11. Органическая электрохимия: В двух книгах: Кн. 1 / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. - Пер. с англ. / Под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. - М.; Химия, 1988. - 456 с.

Поступило до редакції 08.12.2007 р.

О.П. Шевченко

Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького

УДК 541 138. 3. 546

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ АЦЕТОНІТРИЛУ НА МАСИВАХ ГОСТРІЙНИХ СТРУКТУР НІКЕЛЮ

Дослідження процесів електрохімічного відновлення ацетонітрилу представляє інтерес для одержання первинних амінів [1]. Ацетонітрил досить часто використовують як фоновий розчинник при багатьох електрохімічних органічних синтезах, тому дослідження його електрохімічної поведінки залишається актуальним. Значний вплив на електрохімічний процес його відновлення має природа електрода, зокрема стан її поверхні. Аліфатичні нітрили не відновлюються на електродах з високою перенапругою виділення водню. До ефективних електродних матеріалів, для цього процесу, відносять паладій, мідь, нікель. Причому, на гладких електродах аліфатичні нітрили відновлюються з низьким виходом продукту. Вихід можна збільшити за рахунок використання електродів, які мають добре розвинену зовнішню поверхню. В роботах [2,3] встановлено, що ацетонітрил відновлюється із більшим виходом на електродах, одержаних при електроосаженні родію у вигляді аморфної маси. Ступінь електрохімічного перетворення ацетонітрилу зростає також на електродах, які характеризуються значною адсорбційною здатністю до водню. До таких електродів можна віднести масиви гострійних структур металів типу кластер – глобула – поверхня [4].

Метою роботи було, використавши масиви гострійних структур нікелю як катоду, провести вольтамперометричні дослідження процесу відновлення ацетонітрилу. Паралельно з цим, для встановлення впливу зовнішньої поверхні електрода на інтенсивність процесу його відновлення, вольтамперометричні дослідження проводили і на гладких нікелевих електродах. З метою в'яснення електронного механізму процесу відновлення ацетонітрилу проведені квантово-хімічні розрахунки даного процесу.

Результати та їх обговорення

Дослідження проводили за допомогою потенціостату марки ПИ-50-1. Потенціодинамічні криві реєструвались спеціально розробленою комп'ютерною програмою. Потенціал катоду змінювався за лінійним законом, розгортка потенціалу була в межах 0 – -2В в бік негативних значень, швидкість накладання потенціалу $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ В/с; потенціал задавався програматором марки ПР-8. Рівноважний потенціал визначали за допомогою цифрового вольтамперметра і записували дані лише тоді, коли встановлювалось стійке його значення. Відновлення ацетонітрилу проводили у водних розчинах у межах концентрації $1.97 \cdot 10^{-2}$ – $9.10 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Розчини ацетонітрилу готували на фоновому розчині перхлорату літію з концентрацією 0.5 моль/дм³. Досліджувані значення рН розчинів готували шляхом додавання розчину соляної кислоти та контролювали рН-метром рН-150. Робочим електродом була нікелева пластинка з масивами гострійних структур розміром $0.2375 \cdot 10^{-4}$ м². Як допоміжний електрод використовували платинову платиновану пластинку з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Електродом порівняння був аргентум-хлоридний електрод, який заповнювався насиченим розчином КСl. Дослідження проводили в спеціально виготовленій в лабораторії електролітичній комірці.

Значні кількості водню нікель може поглинати у високодисперсному стані з добре розвинутою поверхнею. Нікелеві масиви гострійних структур хоч і мають відносно велику поверхню, проте вона є дзеркально гладкою. З метою дослідження процесу адсорбції водню на подібних електродах нами зняті вольтамперометричні циклічні криві (рис. 1). На анодній ділянці потенціодинамічної кривої є чіткий максимум, наявність якого можна пов'язати з окисненням розчиненого і адсорбованого на електроді водню. Отже, на даних електродних матеріалах, які володіють адсорбційною здатністю до водню і мають незначну перенапругу виділення водню мусить проходити відновлення ацетонітрилу.

Процес відновлення молекули ацетонітрилу відбувається шляхом приєднання 4 протонів та 4 електронів з утворенням аліфатичного аміноетану. Такий процес може бути поданий наступною схемою:



Як відомо [5], та як показали проведені нами вольтамперометричні дослідження процес відновлення ацетонітрилу в значній мірі залежить від рН середовища. При рН=7 і більше вольтамперні криві одержати не вдалося як на електродах з масивами гострійних структур нікелю так і на гладкому нікелевому електроді. В кислому середовищі вольтамперна крива має чітко виражений максимум струму, який не характерний для фонові кривої з таким же значенням рН.

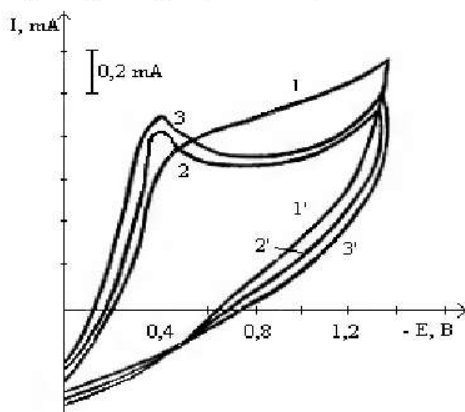


Рис. 1. Потенціодинамічні криві, одержані у 2М водному розчині КОН ($T=293 \pm 3$ °К; $V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с; 1,2,3 -анодні криві, 1',2',3' - катодні криві):
1 - катодна поляризація 1 хв.; 2 - катодна поляризація 3 хв.; 3 - катодна поляризація 5 хв.

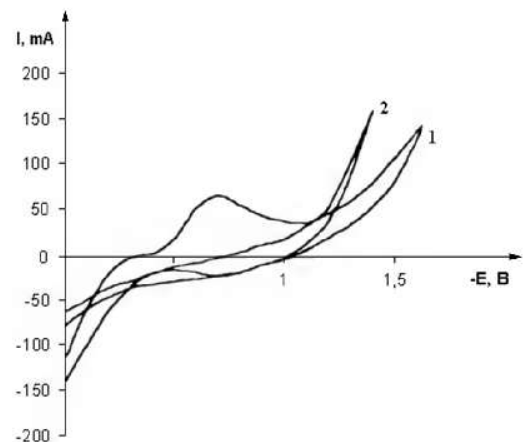


Рис. 2. Вольтамперні криві відновлення ацетонітрилу на масивах гострійних структур нікелю ($V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с; $T=298 \pm 3$ °К; рН=3):
1 – $c(\text{CH}_3\text{CN}) = 7.5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; 2 – фонові криві $c(\text{LiClO}_4) = 0.5$ моль/дм³.

Криві, одержані в розчинах з рН=3, на масивах гострійних структур мають лише один максимум струму, якому передує деякий перегин (рис. 2). Можливо, цей перегин на кривій пов'язаний з процесом виділення водню, а максимум вказує на більш складний процес, що пов'язаний як з відновленням водню, так і ацетонітрилу. При рН=3 потенціал максимуму струму становить -0.7 В у відношенні до аргентум-хлоридного електроду, що співпадає з відомими літературними даними. Подальше збільшення потенціалу в область негативних значень веде до зменшення сили струму, що пов'язано з концентраційними та адсорбційними явищами. Зменшення сили струму припиняється при потенціалі -1.1В і починає інтенсивно зростати за рахунок активного розряду фону.

На вольтамперних кривих, одержаних на електроді з гладкого нікелю, при значенні рН=3, на катодній ділянці спостерігається малопомітна хвиля. Потенціал даного максимуму струму співпадає з потенціалами максимумів, одержаних на електроді з гострійними структурами нікелю. Тому природа даного максимуму струму може бути пов'язана лише з проходженням процесу відновлення ацетонітрилу. Співставивши вольтамперні криві, одержані при значенні рН=3 на різних електродах, порівняли інтенсивність проходження процесу відновлення. На масивах гострійних структур нікелю, які мають добре розвинену зовнішню поверхню, інтенсивність процесу відновлення більша (в 7 разів) у відношенні до гладкого нікелевого електроду. На анодних ділянках кривих, одержаних на обох електродах, відсутні максимуми струму, а це вказує на те, що процес відновлення ацетонітрилу є необоротним процесом.

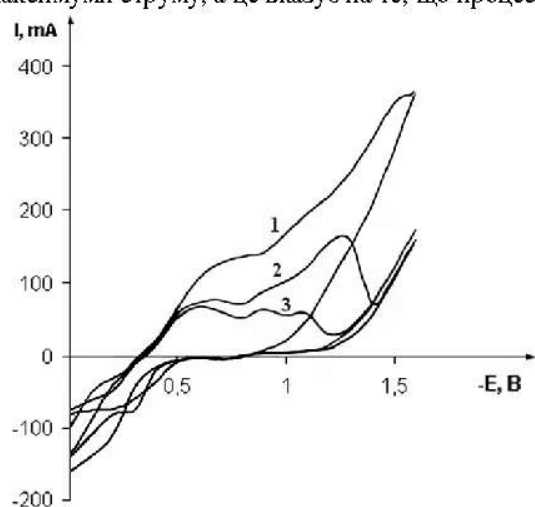


Рис. 3. Вольтамперні криві залежності відновлення ацетонітрилу на масивах гострійних структур нікелю від швидкості накладання потенціалу ($c(\text{CH}_3\text{CN}) = 0.75 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T = 298 \pm 3^\circ\text{K}$; $\text{pH}=1$): 1 – $V = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2 – $V = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с; 3 – $V = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с

Вольтамперні криві, одержані в розчинах з рН=1 (рис. 3) значно відрізняються від кривих, одержаних в розчинах з рН=3. На цих кривих є два, три максимуми струму при потенціалах, значення яких залежать від швидкості зміни потенціалу. Наявність першого максимуму струму можна пов'язати з процесом виділення водню, інтенсивність виділення якого підвищується в міру зростання підкисненості досліджуваного розчину, а два наступних максимуми - з поетапним електровідновленням ацетонітрилу.

Заслугує на увагу факт різної зміни швидкості кожної стадії при збільшенні швидкості накладання потенціалу. Найінтенсивніше зростає швидкість останньої стадії (рис. 3 криві 1 і 2). Проте, при зростанні зміни швидкості накладання потенціалів максимуми струму зміщуються в сторону більш негативних значень, а в подальшому переходять в малопомітні перегини. Це вказує на те, що лімітуючою стадією електрохімічного процесу буде саме стадія приєднання 1 та 2 електрона та протона до молекули ацетонітрилу, яка в цілому і визначає вихід продукту.

Квантово-хімічні розрахунки процесу відновлення проводили з використанням методів PM3, MNDO та AM1 при повній оптимізації геометрії молекул. Порівнявши одержані дані теплот утворення молекул ацетонітрилу, іміноетану, аміноетану з експериментально визначеними, найменшу похибку має теплота утворення, що обрахована за методом PM3, тому в таблиці приводимо значення одержані лише цим методом. Значення повної енергії, теплоти утворення, енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО), порядки та довжини зв'язків, заряди на атомах приведені в табл. 1.

Таблиця 1

| PM3 | ВЗМО, еВ | НВМО, еВ | Повна енергія, кДж/моль | Теплота утворення, кДж/моль | Тепловий ефект реакції, кДж/моль |
|-------------|----------|----------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Ацетонітрил | -12.33 | 1.401 | 42977.3 | 96.37 | — |
| Іміноетан | -5.408 | 0.821 | 44379.2 | 177.2 | 268.75 |
| Аміноетан | -9.364 | 3.041 | 49053.8 | 52.9 | 359.2 |

Одержані згідно розрахунку довжини та порядки зв'язків практично співпадають з експериментально визначеними за іншими методами [6].

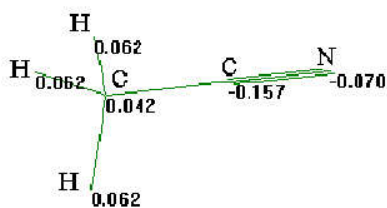


Рис. 4. Заряди на атомах ацетонітрилу

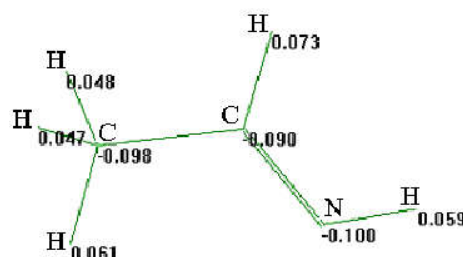


Рис. 5. Заряди на атомах молекули іміноетану

Здатність сполук до відновлення визначається спроможністю приєднувати електрони, тобто енергією НВМО. В молекулі ацетонітрилу НВМО є дві вироджені молекулярні орбіталі 9 і 10. Повна хвильова функція НВМО розміщена на атомах Карбону та Нітрогену нітрильної групи молекули, НВМО є зв'язуючою орбіталлю. Згідно нашим розрахункам в молекулі ацетонітрилу при мінімумі енергії атом Карбону несе значно негативніший заряд ніж атом Нітрогену (рис. 4).

При проведенні квантово-хімічних розрахунків досліджуваний процес був розділений на 4 стадії з кількістю приєднаних атомів Гідрогену. Процес відновлення молекули ацетонітрилу розпочинається з приєднання одного протона та електрона. Приєднання протона та електрона здійснюється за рахунок розриву π -зв'язку між атомами Карбону та Нітрогену. Нітроген, як більш електронегативний елемент при гетеролітичному розриві π -зв'язку забирає спільну електронну пару на себе і набуває π^- - заряду. При цьому протон Гідрогену мусить приєднуватися до атома Нітрогену, а електрон - до атома Карбону. Проведені розрахунки свідчать, що можливим процесом є приєднання протона Гідрогену до атома Карбону, так як згідно нашого розрахунку негативний заряд в молекулі ацетонітрилу зосереджений як на атомі Карбону так і Нітрогену (рис. 4). Це узгоджується зі значеннями повної енергії та теплот утворення для двох процесів. Проведені розрахунки порядків зв'язків для обох можливих продуктів показали, що вони практично співпадають. Це можливо в тому випадку, коли механізм приєднання атомів Гідрогену близький до радикального. Так як молекула ацетонітрилу має дві вироджені за енергією НВМО, то можливим є одночасне приєднання чотирьох протонів водню, чи проходження постадійного процесу через розрив по чергово двох π -зв'язків. Така закономірність проходження процесу буде залежати від кінетичних закономірностей процесу. При постадійному проходженні процесу продуктом першої стадії є молекула іміноетану.

Порядок зв'язку між атомами Карбону та Нітрогену в молекулі іміноетану наближується до двох, довжина зв'язку відповідає довжині подвійного зв'язку. Загальна кількість молекулярних орбіталей для іміноетану 17. Заряд рівний нулю, мультиплетність 1, стан синглетний; ВЗМО для молекули іміноетану є молекулярна орбіталь 9; НВМО є 10. Електронна густина НВМО розміщена на атомах Нітрогену та Карбону і є зв'язуючою. За енергією НВМО нижча ніж в молекулі ацетонітрилу (табл. 1), тому імовірніше, що 3 і 4 протон гідрогену буде приєднуватись набагато легше, ніж перші два.

Як показали розрахунки в молекулі іміноетану заряди на атомах Карбону та Нітрогену мають не лише один знак, а і близьке значення (рис. 5).

Приєднання наступних двох електронів та протонів до атомів Нітрогену та Карбону з енергетичної точки, є рівноцінними, так як одержані продукти мають однакове значення повної енергії та теплоти утворення. Це вказує на радикальний механізм процесу.

На підставі квантово-хімічних розрахунків та аналізу вольтамперних кривих встановлено, що приєднання гідроген-йонів та електронів проходить постадійно за радикальним механізмом.

РЕЗЮМЕ

Вольтамперометричним методом, використавши масиви гострійних структур нікелю якості катод, проведені дослідження електрохімічного процесу відновлення ацетонітрилу. Встановлено, що масиви гострійних структур нікелю, маючи відносно велику поверхню, характеризуються значною адсорбційною здатністю до водню, а процес відновлення ацетонітрилу проходить постадійно за радикальним механізмом.

РЕЗЮМЕ

Вольтамперометрическим методом, используя массивы острых структур никеля в качестве катода, проведены исследования электрохимического процесса восстановления ацетонитрила. Установлено, что массивы острых структур никеля, имея относительно большую поверхность, обладают значительной адсорбционной способностью к водороду, а процесс восстановления ацетонитрила происходит постадийно за радикальным механизмом.

SUMMARY

Researches of acetonitrile electrochemical restoration process were done by voltamperometric method using peakedness massives of nickel structures as cathode. Showed that peakedness massives of nickel structures possessing relatively big surface have much more adsorbing ability to Hydrogen. Stated that acetonitrile restoration process follows stages by radical mechanism.

ЛІТЕРАТУРА

1. Органическая электрохимия. Под. Ред. В.А. Петросяна и Я.Г. Феоктистова - М. Химия, 1988. - 1020 с.
2. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я. Электрохимия органических соединений. - Л. Химия, 1968. - С. 167-183.
3. Органическая электрохимия: В двух книгах: Кн. 1 / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. - Пер. с англ. / Под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. - М.: Химия, 1988. - 456 с.
4. Лаврентович Я.И., Коноплев Ю.Н., Зайцев В.Г., Мазалов Ю.П. // Поверхность. - 1991. - Т.9. - С. 67-71.
5. Томилов А.П., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.. Электрохимический синтез органических веществ. - Л. Химия, 1976. - С. 125-137.
6. Маличенко Б.Ф. Молекулярные диаграммы органических соединений. Справочник. - К.: Наукова думка, 1982. - С. 85.

Поступило до редакції 09.12.2007 р.

І.Д. Лучейко

Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя

УДК 66.023

СТІЙКІСТЬ СИСТЕМИ «ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ЗМІШУВАННЯ + ПАРАЛЕЛЬНА РЕАКЦІЯ $A_1 \rightarrow \alpha_i A_{i+1}$ » ЩОДО ЗБУРЕННЯ ВХІДНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГЕНТУ

Розвиваючи дослідження, приведені в роботах [1-10], щодо нестационарних процесів в ідеальних реакторах витиснення (РІВ) і проточного змішування (РІЗ), викликаних коливаннями концентрації реагенту на вході при проходженні оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$, представляло інтерес аналітичне дослідження умов стійкості стаціонарного режиму функціонування РІЗ при зовнішньому збуренні концентрації реагенту у випадку необоротної паралельної реакції з довільним числом стадій.

1. Постановка задачі. В безрозмірних величинах [3-10] математична модель простої хіміко-технологічної системи «РІЗ + реакція $A_1 \rightarrow \alpha_i A_{i+1}$ » у нестационарному режимі, спричиненому лише зміною початкової концентрації $c_1^{ex}(\bar{\tau})$ реагенту A_1 , матиме вигляд

$$\begin{cases} dc_1 / d\bar{\tau} = c_1^{ex} - c_1 - \sum_{i=1}^N \bar{w}_i \\ dc_{i+1} / d\bar{\tau} = \alpha_i \bar{w}_i - c_{i+1} & (i = 1, \dots, N) \\ \bar{\tau} = 0, \quad c_j = c_{0(j)}, \quad c_{N+1} = \alpha_N \left(x_0 - \sum_{i=1}^{N-1} c_{0(i+1)} \alpha_i^{-1} \right), \end{cases} \quad (1)$$

де $c_j = C_j / C_{01}^{ex} \geq 0$ ($j = 1, \dots, N+1$) – кінцеві концентрації $N+1$ інгредієнтів в одиницях номінальної (стаціонарної, індекс «0») концентрації A_1 на вході; $N \geq 1$ – кількість продуктів, рівна кількості паралельних стадій; $\bar{\tau} = \tau / \tau_0 \geq 0$ – час в одиницях середнього часу перебування суміші у зоні реакції; $\bar{w}_i = \bar{k}_i c_1^{n_i} > 0$ – швидкості реакцій (формальна кінетика); $\alpha_i > 0$ – зведені стехіометричні коефіцієнти