

В зв'язку з тим, що на відміну від перетворень діазосполук бензольного ряду в нафталінових діазосполук можливе утворення додатково частин продукту С-приєднання, рівновага між яким і іншими формами в загальному випадку встановлюється відносно повільно.

Експериментальна частина

3-аміно-1,5-дисульфокислоту очищали багаторазовою перекристалізацією в слаболужному середовищі в присутності активованого вугілля. Діазотування проводили за стандартною методикою. Одержану діазосульфокислоту промивали водою, діоксаном та діетиловим етером.

Для спектрометричного визначення 1 мл розчину діазосполуки шприцом вносили в кювету, яка містила 20 мл буферного розчину. Перед введенням вмикали самописець і записували зміну оптичної густини розчину на аналітичній довжині хвилі.

Для визначення константи кислотності при вивченні кінетики азосполучення попередньо готували розчини азоскладових, розведенням яких одержували робочі розчини. При термостатуванні до робочого розчину азоскладової додавали 1мл розчину діазосполуки, записували зміну оптичної густини розчину в часі. Після закінчення реакції вимірювали рН середовища. Для всіх вимірювань використовували фосфатно-боратні буферні розчини. Постійна йонна сила досягалась при додаванні відповідної кількості хлористого калью. Визначення рН середовища проводили за допомогою потенціометра "рН-121", а кінетичні вимірювання проводили на спектрофотометрі "Spekol-11" з кінетичною приставкою.

РЕЗЮМЕ

На основі спектральних і кінетичних методів дослідження властивостей 3-діазо-1,5-нафталіндисульфокислоти в водно-лужному середовищі встановлено, що кислотно-основні перетворення ускладнені утворенням продукту С-приєднання. Константа Н-кислотності діазогідрату (10.00 ± 0.2) більша константи кислотності діазоній-катиону (10.8 ± 0.1). Величина константи кислотності, яка характеризує утворення продукту С-приєднання складає 9.48 ± 0.04 .

РЕЗЮМЕ

В результате спектральных и кинетических методов изучения свойств 3-дiazо-1,5-нафталиндисульфокислоти в водно-щелочной среде установлено, что кислотно-щелочные превращения усложняются, что связано с образованием продукта С-присоединения. Константа Н-кислотности диазогидрата (10.00 ± 0.2) больше константы кислотности диазоний-катиона (10.8 ± 0.1). Значение константы кислотности, характеризует образование продукта С-присоединения и составляет 9.48 ± 0.04 .

SUMMARY

Based on spectral and kinetic methods of research of ability 3-diazo-1.5-naftalindisulfuricacid in water-base environment it has been shown that acid-based transformation are complicated by forming of the C-adjustment product. The constant of H-acidity diazohydrate (10.00 ± 0.2) is higher than the acidity of diazonium cation (10.8 ± 0.1). The numeric equivalent of the constant of acidity is 9.48 ± 0.04 , and is characterized by the C-adjustment product.

ЛІТЕРАТУРА

1. Брюске Я.З. Кислотно-основные свойства ароматических диазосоединений и некоторые проблемы их строения. Дис.канд.хим.наук:05.17.05. - Л.,1960. - 165с.
2. Кетлиский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А. Кислотно-основные свойства диазогидрата // Реакц. способн. орган. соед. -1971. - Т.8. - №2. - С.38.
3. Багал И.Л., Снегирева Л.В., Ельцов А.В. Кислотно-основные свойства солей нафталиндиазония // Журн.орг.химии. - 1981. - Т.17. - Вып.8. - С.1689-1699.
4. Малеваний А.С., Багал И.Л., Быкова Л.М., Ельцов А.В. Механизм превращения 4-сульфонато-1-нафталиндиазония // Журн.общ.химии. - 1992. - Т.62. - Вып.7. - С.1615-1625.
5. Bamberger E.// Ber.1894/ Bd 27. - N1. - S. 679-683.
6. Houben-Weil. Methoden der organische Chemie. Stutdgart, 1965. - Bd 513. - S.843-852.
7. Багал И.Л., Е.Р.Лучкевич, Ельцов А.В. Превращения, кислотно-основные свойства и реакционная способность солей нитронафталиндиазония // Журн.общ.химии. - 1996. - Т.66. - Вып.1. - С.122-136.

Поступило до редакції 29.11.2006 р.

О.П. Шевченко, О.В. Білий
Черкаський національний університет
ім. Богдана Хмельницького

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДНОВЛЕННЯ НІТРОБЕНЗОЛУ У ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНАХ НА ГОСТРИЙНИХ СТРУКТУРАХ НІКЕЛЮ

Ароматичні аміни та їх похідні знаходять широке застосування в багатьох галузях хімічної промисловості. Одним з найбільш перспективних методів їх одержання є електрохімічне каталітичне відновлення відповідних нітросполук [1]. Електрохімічне відновлення ароматичних нітросполук дозволяє уникнути небажаних відходів у вигляді ферум (III) хлориду, який утворюється в результаті класичного відновлення нітросполук чавунними стружками [2]. Підбір активних і стійких каталізаторів для проходження цього процесу вимагає з'ясування основних закономірностей його протікання [1]. Для електровідновлення нітросполук застосовували різні електроди: платиновий [1,3], ртутний [4], графітовий [5], титановий і ніобієвий [6]. Встановлено, що нітрогрупа здатна відновлюватись практично на любых катодах. Проте механізм відновлення, вихід за струмом і склад продуктів може бути різним. На катодах з високою перенапругою водню (Hg, Pb, Zn, Sn) відбувається більш глибоке відновлення нітросполуки, а на електродах із середньою перенапругою водню (Ni, графіт, Pt і ін.) утворюються арилгідроксиламіни [7]. Глибина процесу електровідновлення в значній мірі залежить від стану поверхні катоду, зокрема у ряді випадків для катодів з низькою перенапругою водню проводиться спеціальна попередня обробка, яка полягає в нанесенні губки на електрод, що веде до збільшення його зовнішньої поверхні. Така підготовка електроду сприяє електровідновленню вихідної нітросполуки до аміну.

В роботі [8], відповідним методом на поверхні металеві пластинки товщиною $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ м створено масиви гострийних структур типу кластер-глобула-поверхня (рис. 1). Такі структурні елементи розміщені більш-менш рівномірно по всій поверхні основи масиву. При цьому їх вершини плоско-паралельні одна відносно одної і практично мають однакову висоту. Вони не містять дефектів у вигляді загинів і горизонтальних площадок на вершинах, бокова поверхня елемента конуса гладка. Такі елементи масивів жорстко закріплені на поверхні платформи і складають з нею монолітну структуру. З метою встановлення впливу такої специфічної структури на електрохімічний процес відновлення нітробензолу і були проведені вольтамперометричні дослідження цього процесу на масивах гострийних структур нікелю. Даний процес порівняли з таким, що проходить на звичайних гладких нікелевих електродах.

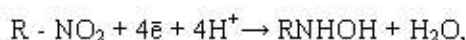


Рис 1. Масиви гострийних структур нікелю на металічній нікелевій поверхні: Загальний вигляд масиву (електронна мікрофотографія ($\times 1400$))

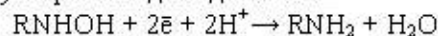
Експериментальні результати і їх обговорення

Для отримання вольтамперних кривих використали потенціостат ПИ-50-1.1, з програматором ПР-8, криві реєструвались за допомогою двохкоординатного самописця. Потенціал катоду змінювався за лінійним законом, розгортка потенціалу складала $0 \rightarrow -1.5$ В, швидкість накладання потенціалу була в межах $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Видима поверхня робочого електроду складала $0.2373 \cdot 10^{-4}$ м². Як допоміжний електрод використовувалась платинована платинова пластинка з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Електрод порівняння – аргентум-хлоридний електрод. Катод в ячeyці розташовувався горизонтально, анод вертикально. Експериментальні дослідження проводились без примусового перемішування розчину при температурі 293 ± 3 °К. Розчини готували на бідистильованій воді. Фоновий розчин – 1М LiClO₄ марки „х.ч.". Процес електровідновлення нітробензолу проводили у водно-спиртових розчинах в межах концентрації $1 \cdot 10^{-2}$ до $9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Вихідний розчин нітробензолу концентрацією 0.1 моль/дм³ готували шляхом розчинення нітробензолу в етиловому спирті. Менші концентрації нітробензолу отримували шляхом розведення вихідного розчину фоновим.

Вважають, що процес електровідновлення ароматичних нітросполук в кислому середовищі є двохступеневою електрохімічною реакцією [7]. Спочатку шляхом приєднання чотирьох електронів і протонів утворюється арилгідроксиламін



а подальше відновлення його веде до утворення відповідних амінів



Кожна із стадій протікає в певних інтервалах потенціалів катоду, що підтверджується формою поляризаційних кривих. У водних розчинах нітробензолу при низьких значеннях рН на поляризаційних кривих спостерігається дві хвилі, при високих значеннях рН – одна хвиля. В присутності поверхнево-активних речовин або спиртів перша хвиля є чотирьохелектронною, а друга – двоелектронною [7].

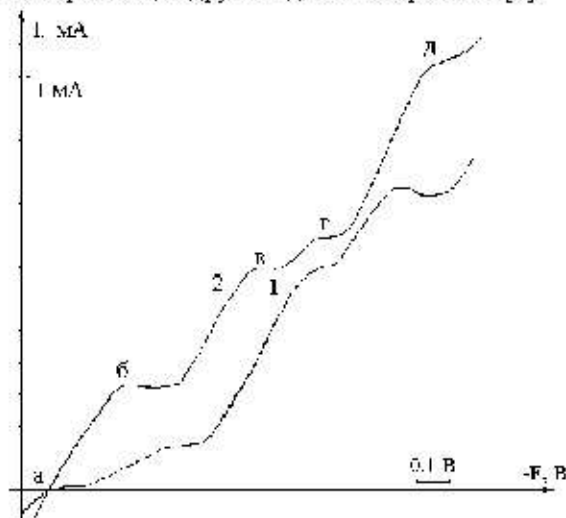


Рис. 2. Потенціодинамічні криві відновлення нітробензолу на масивах гострих структур нікелю ($T=293 \pm 3\text{K}$, $V=1 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$, $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)=7 \cdot 10^{-3} \text{ М}$): 1. рН=4; 2. рН=2

Одержані нами потенціодинамічні криві на масивах гострих структур (рис.2) свідчать про те, що в кислому середовищі нітробензол відновлюється за досить складною схемою. Три-чотири переходи (хвилі) або екстремальні точки на кривих, одержані в розчинах з рН=2 (крива 2) дають можливість зробити припущення про постадійний механізм процесу. Криві, одержані на гладких нікелевих електродах, за своєю формою майже не відрізняються від кривих, отриманих на масивах. Проте, як показують наші дослідження інтенсивність процесу відновлення нітробензолу на масивах гострих структур у 2.2 рази вища, ніж на гладких нікелевих електродах. Це, на нашу думку, пов'язано не лише з тим, що при електролізі на вершинах гострих і боковій поверхні конуса потенціал буде мати різне значення, а із значною істинною зовнішньою поверхнею масивів гострих структур. Для плоских електродів справедливим є лінійний розподіл потенціалу $E=E_0 \cdot x$, де x - відстань від катоду, E_0 - напруженість електричного поля [9,11]. Для електродів, які ретельно відполіровані, можна вважати $E_0=\text{const}$, проте вони мають мікронерівності, поблизу яких напруженість електричного поля значно зростає. Цей ефект збільшення напруженості електричного поля [10,11] виражається за допомогою такого співвідношення $U=r \cdot E_0$, де r - коефіцієнт підсилення поля. Для микровиступів різної форми коефіцієнт підсилення поля може змінюватись від незначних значень до безмежності. Для масивів гострих структур, які використовувались в даній роботі, розрахований нами для вакууму коефіцієнт підсилення поля може досягати величини рівної 106. Наявність між електродами рідкого середовища впливає на значення коефіцієнта поля. Проте це підсилення буде залишатися ще значним, що підтверджується дослідженнями [12]. Молекули нітробензолу адсорбуватимуться, в першу чергу, на вершинах елементів масивів гострих структур, де потенціал набуває свого максимального значення. Приєднання першого електрона веде до руйнування специфічних півторинних зв'язків у нітрогрупі, що в свою чергу підготовлює її до приєднання протона водню (ділянка а-б). В кислих розчинах продуктом одноелектронної реакції є короткоживучі незаряджені вільні радикали [13]. Важливо відмітити, що електронна густина на атомі кисню нітрогрупи в даному радикалі при цьому не змінюється, а довжина зв'язку N-O відповідає л-зв'язку. Тому нітрогрупа гідроксинітробензолу набуває більшої реакційної здатності в порівнянні з молекулою нітробензолу. На нашу думку, на ділянці б-в приєднується наступний електрон, і молекули гідроксинітробензолу перетворюються на нітробензол. Молекули нітробензолу, відновлюючись, перетворюються у молекули фенілгідроксиламіну. Ці молекули, маючи значну теплоту утворення, є досить стійкими, процес приєднання наступних двох електронів до неї відбувається лише при зміщенні потенціалу на 0.3 В в сторону негативних значень. Сила струму на ділянці в-г зростає на малу величину. Тому дана стадія може лімітувати швидкість процесу відлому. На ділянці г-д утворений фенілгідроксиламін, приєднуючи два електрони, перетворюється в анілін. З енергетичної точки зору дана стадія проходить досить легко. Подальше підвищення сили струму пов'язане з розрядом молекул середовища.

Процес електровідновлення нітробензолу в значній мірі залежить від рН розчину. Так при підвищенні рН від 2 до 4 (рис.2, криві 1,2) значно зменшується інтенсивність електрохімічного процесу, особливо на початковій

стадії. При рН 5 і більше вольтамперометричні криві електровідновлення молекул нітробензолу не вдалося отримати як на електродах з масивами гострих структур нікелю так і на гладкому нікелевому електроді. При рН < 2 розпочинається розчинення основи гострих структур, а тому в таких розчинах вольтамперометричні дослідження не проводились.

На механізм електрохімічного відновлення нітробензолу впливає зміна концентрації деполіаризатора. Вигляд потенціодинамічних кривих змінюється навіть при незначній зміні концентрації нітробензолу. Зростання концентрації деполіаризатора веде до зростання сили струму, яку визначали за висотою екстремальних точок, а це може вказувати лише на те, що їх природа пов'язана саме з проходженням процесу відновлення нітробензолу.

В значній мірі інтенсивність електрохімічного процесу відновлення нітробензолу залежить від швидкості накладання потенціалу на робочий електрод. Чим більша швидкість зміни потенціалу, тим вище значення сили струму відновлення нітробензолу, особливо, на першій стадії. Характерним також є те, що потенціали перегину на кривих по мірі зростання швидкості накладання потенціалу зміщуються в сторону більш негативних значень потенціалів, що вказує на необоротний характер електрохімічного процесу відновлення нітробензолу. На необоротність процесу відновлення вказує також форма циклічної вольтамперометричної кривої. На анодних ділянках циклічних кривих відсутні екстремальні точки.

Таким чином, нікелеві електроди з нанесеними на їх поверхню гострих структур можна успішно застосовувати для електровідновлення нітробензолу, а форма поляризаційної кривої дозволяє робити більш детальні висновки про механізм процесів.

РЕЗЮМЕ

Вольтамперометричним методом проведені дослідження електрохімічного процесу відновлення нітробензолу в кислих водно-спиртових розчинах на масивах гострих структур нікелю типу кластер-глобула-поверхня. Встановлено, що процес відновлення є необоротним процесом, проходить постадійно, що найменше в чотири стадії з різною швидкістю перетворення.

РЕЗЮМЕ

Вольтамперометрическим методом проведены исследования электрохимического процесса восстановления нитробензола в кислых водно-спиртовых растворах на массивах острых структур никеля типа кластер-глобула-поверхность. Установлено, что процесс восстановления есть необратимым процессом, проходит поэтапно, как минимум в четыре стадии с разной скоростью превращения.

SUMMARY

Carried out researches of electro-chemical processes restoration of nitrobenzene in acid water-alcohol solutions at peakedness structures blocks of nickel type cluster-globule-surface by volt amperometric method. Established, that process of restoration is irreversible, happens stage by stage, at least four stages with different speed transformation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Т.А. Сергеева, Ю.Б. Васильев, А.Б. Фасман. Адсорбция и электровосстановление нитробензола на гладком платиновом электроде // Электрохимия. - 1976. - Т.12, №9. - С.1383-1387.
2. А.П. Томилов, Т.А. Варламова. Электрохимия органических соединений в химической промышленности // Российский химический журнал. - 1993. - Т.37. - С.99.
3. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. - М.: Наука, 1987. - 334 с.
4. Каргин Ю.М., Манапола Л.З., Кузовенко С.Е., Варанцова Л.М., Зарецкая Т.Я. Кинетические параметры восстановления нитробензола на острых структурах никеля // Электрохимия. - 1983. - Т.19. - С.988.
5. Корсаков В.Г., Кедринский И.А. О связи кинетики восстановления нитросоединений на графитовых катодах с их «бестоковыми» потенциалами // Электрохимия. - 1976. - Т.12. - С.1562.
6. Артемова В.М., Говорука В.Г. Влияние заместителей на электровосстановление на титане и ниобии // Электрохимия. - 1968. - Т.4. - С.246-247.
7. Томилов А.Л., Фиошин М.Я., Майрановский А.Л., Смирнов О.А. Электрохимия органических соединений. - М.: Химия, 1968. - С. 254-256.
8. Лаврентович Я.И., Коноплев Ю.Н., Зайцев В.Г., Мазалов Ю.Л. Массивы острых структур на металлической поверхности // Поверхность. - 1991. - Т.9. - С. 63-67.
9. Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. - М.: Физматгиз, 1958. - С.52.
10. Эккер Г. В кн. Вакуумные дуги. М., Мир, 1982. - С.269.
11. Раховский В.И. Физические основы коммутации электрического тока в вакууме. - М.: Наука, 1970. - С.76.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. Теоретическая физика. Т.8. М.:Наука, 1982. - С.32.
13. Некрасов Л.Н., Подлибнер Б.Г. Исследование электровосстановления нитробензола методом вращающегося дискового электрода с кольцом // Электрохимия. - 1970. - Т.6. - С.218.

Поступило до редакції 24.12.2006 р.