

УДК 544.653

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ*М. А. Чёрная, С. С. Блинков, А. И. Джумайло, Н. И. Джумайло, В. И. Мишуров*

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Одним из важнейших способов окисления органических веществ является электрохимическое окисление с использованием соединений-медиаторов. Изучение механизмов этих процессов является интересным и важным, так как в поле зрения попадают дополнительные электрохимические превращения. Для исследования дополнительных стадий необходимо использовать специфические электрохимические методы, особое место среди которых занимает циклическая вольтамперометрия.

Ключевые слова: электрохимическое окисление, циклическая вольтамперометрия, нитроксильный радикал, спирт, пиридиновые основания, карбонатный буфер, ацетонитрил.

UDC 544.653

ON RESEARCH OF ELECTRO-OXIDATION PROCESSES BY THE CYCLIC VOLTAMPEROMETRY METHOD*M. A. Chernaya, S. S. Blinkov, A. I. Dzhumaylo, N. I. Dzhumaylo, V. I. Mishurov*

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

One of the most important methods of oxidation of organic compounds is the electrochemical oxidation using mediator compounds. The study of the mechanisms of the processes in this case is interesting and important, since it includes additional electrochemical conversions. To study these stages it is necessary to use specific electrochemical methods, among which cyclic voltammetry occupies a special place.

Keywords: electrochemical oxidation, cyclic voltammetry, nitroxyl radical, alcohol, pyridine bases, carbonate buffer, acetonitrile

Введение. Современные подходы к развитию промышленного органического синтеза придерживаются принципов «зеленой» химии, что означает сокращение стадийности процессов, использование меньшего количества прекурсоров, переход на более экологичные растворители [1]. Подобные задачи могут быть решены в рамках электрохимического способа проведения синтетических процессов.

Электрохимические превращения органических соединений крайне многообразны, все классы органических соединений проявляют окислительно-восстановительные свойства в анодных и катодных процессах. С помощью электрического тока можно достигнуть столь высоких окислительных и низких восстановительных потенциалов, которые невозможны с помощью химических окислителей и восстановителей [2].

Среди электрохимических синтетических процессов в органической химии значительный интерес представляет анодное окисление. В последние годы оно стало важным методом получения органических соединений [3, 4]. При использовании данного подхода в органическую молекулу вводятся функциональные группы: гидроксильная, галогеновая, ацетамидная и другие. Это замещение происходит в результате окисления органического соединения в полярном растворителе в присутствии электролита и соответствующего нуклеофила. Превращение может осуществляться прямым и непрямым методами [5].

Большой интерес вызывают реакции в водных средах, поскольку вода является одним из наиболее подходящих растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью [5]. Однако электрохимическое окисление возможно и в неводных средах. Выбор растворителя зависит от растворимости окисляемого вещества. В качестве подобных растворителей широко применяются нитрилы. Нитрилы с низким молекулярным весом обладают высокой полярностью и, тем самым, способны взаимодействовать с электролитами. Кроме того, они инертны и с большим трудом окисляются и восстанавливаются электрохимически.

Тем не менее, независимо от выбора электролита, окисление органической молекулы может проходить с затруднениями. Для облегчения этого процесса в систему вводят медиаторные компоненты, которые образуют с исходным веществом промежуточные активированные комплексы [6]. Широко изученными медиаторами выступают нитроксильные радикалы [7, 8], принцип работы которых представлен на рис. 1.

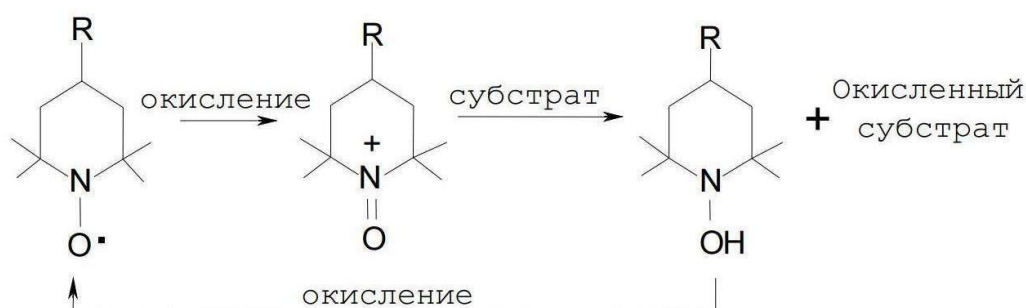


Рис. 1. Схема окисления нитроксильного радикала до оксоаммониевой соли

Для ускорения взаимодействия окисляемого вещества и медиаторного компонента в систему вводят промотирующие ионизирующие добавки, которые могут влиять на селективность процесса. Таким образом, механизмы электрохимического окисления могут быть довольно разнообразными и сложными, и требовать дополнительного уточнения. В этих целях широко применяется метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) [2].

Метод ЦВА помогает определить вещества, которые подвергаются восстановлению или окислению на рабочем электроде, по форме пиков тока в анодном или катодном направлении. Для того, чтобы определить побочные продукты при окислении (восстановлении), необходимо изменить направление развертки потенциала на противоположное. ЦВА показывает, какой потенциал необходим для полного окисления компонента.

Циклическая вольтамперометрия представляет собой относительно несложный метод, который даёт информацию об обратимости процессов электронного переноса, а также переноса с последующей замедленной химической стадией [3].

Методика эксперимента. Условия проведения вольтамперных исследований основаны на описанной синтетической методике электрохимического одностадийного окисления спиртов до альдегидов, подробно описанной в [9].

Циклические вольтамперограммы были получены на потенциостате Elins P-8nano. Исследования проводили в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служил платиновый электрод Nappa HI 3230В, площадь поверхности которого составляет 0,16 см². В качестве вспомогательного электрода выступал стеклоуглерод, электрода сравнения — насыщенный хлорид-серебряный электрод (ХСЭ). Измерения выполнялись в режиме линейной развертки потенциала от -0,70 до 1,60 В со скоростью 10 мВ/с. Потенциалы в работе приведены относительно ХСЭ.

ЦВА были сняты в водном карбонатном буферном растворе ($\text{pH} = 8,5$) и ацетонитриле. Испытания проводили отдельно для нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил-оксил (TEMPO), некоторых пиридиновых оснований (пиридин, лутидин и др.) и спиртов (изопропанол, гексанол и др.), а также спиртов с индивидуальной и комбинированной добавкой TEMPO и пиридиновых оснований. Концентрации компонентов подбирались в соответствии с синтетической методикой и составили для нитроксильного радикала — 0,01 моль/л, пиридиновых оснований — 0,01 моль/л, спиртов — 0,1 моль/л.

Исследуемые органические вещества (спирты, амины и альдегиды) окислялись в водных буферных растворах и в ацетонитриле в присутствии нитроксильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) и пиридиновых оснований (пиридин, лутидин, коллидин).

Результаты и обсуждение. В соответствии с предложенной методикой [9] электрохимические стадии процесса протекают в водной части реакционной смеси, однако некоторые компоненты (например, нитроксильный радикал) могут проявлять электрохимическую активность в обеих фазах. В этой связи представляет интерес исследование механизмов протекающих реакций не только в среде карбонатного буфера, но и в органическом растворителе. Известным инертным электропроводным растворителем является ацетонитрил. На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы, полученные в присутствии добавки TEMPO в водном растворе и ацетонитриле.

В карбонатном буфере на ЦВА в диапазоне от 0,4 до 0,8 В наблюдается картина, характерная для обратимого одноэлектронного перехода — имеются сопоставимые по величине пики при анодном и катодном направлении поляризации, на расстоянии не превышающем 59 мВ друг от друга.

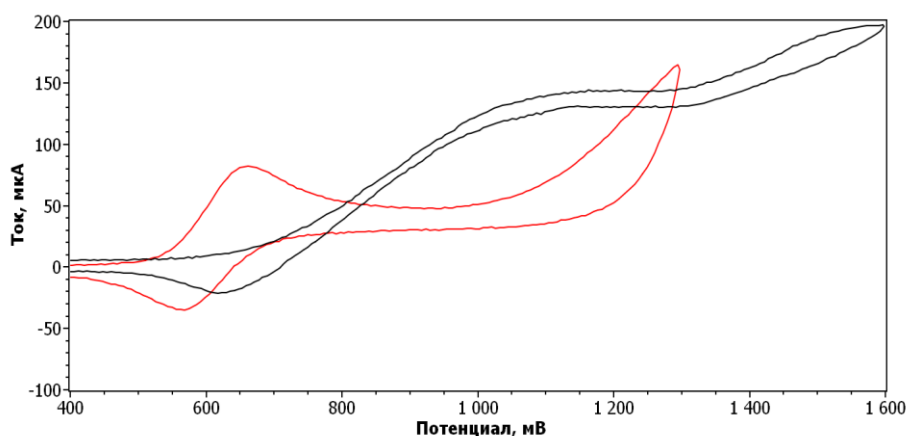


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма окисления нитроксильного радикала в карбонатном буфере (черный) и ацетонитриле (красный)

В органической среде наблюдаются искажения — величины пиков заметно различаются, а весь фрагмент растянут по шкале потенциала. В целом обратимость процесса сохраняется, однако протекает с явными затруднениями, вызванными вероятно более низкой подвижностью частиц в рассматриваемых условиях.

Большой интерес представляет взаимодействие TEMPO с субстратом (различные спирты) и промотирующим компонентом (пиридиновые основания). Пример поведения подобных реакционных композиций представлен на рис. 3.

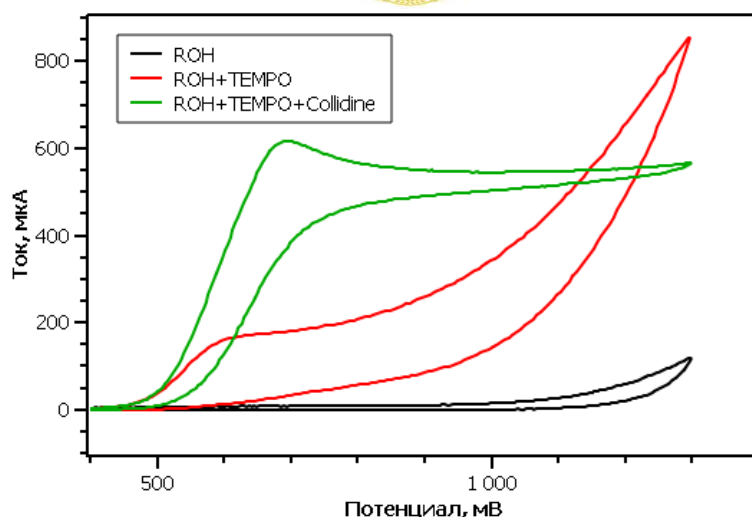


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные для композиций на основе изопропилового спирта

Сам спирт не проявляет электрохимической активности, но при добавке нитроксильного радикала поведение электрода меняется — наблюдается дополнительный рост тока при потенциалах более 0,5 В, переходящий в «плато» протяженностью 100–150 мВ. Появление данной области согласуется с наличием активных окисленных частиц TEMPO и указывает на возможность их взаимодействия с молекулами спирта с последующим окислением последних. На обратном ходе кривой восстановительных пиков не наблюдается, что указывает на необратимость электрохимической реакции.

Добавление пиридиновых оснований приводит как к более значительному росту тока при указанных потенциалах, так и к увеличению протяженности области независимости тока от потенциала. Подобное поведение электрода может рассматриваться как подтверждение экспериментально наблюдаемого промотирующего действия производных пиридина на суммарный электрохимический процесс.

Заключение. Циклическая вольтамперометрия как специфический метод исследования кинетики электрохимических реакций в рассматриваемых условиях дает довольно четкие и однозначные сигналы протекания предполагаемых электродных реакций. Данный метод позволяет идентифицировать момент взаимодействия окисляемых молекул с активированными частицами нитроксильного радикала, а также подтвердить участие в реакции соединений пиридинового ряда, которые рассматриваются как промоторы.

Библиографический список

1. Anastas, P. T. Green Chemistry: Theory and Practice / P. T. Anastas, J. C. Warner. — New York : Oxford University Press, 1998. — 135 p.
2. Байзер, М. Электрохимия органических соединений / М. Байзер. — Москва : Мир, 1976. — 731 с.
3. Берёзкин, М. Ю. Электросинтез Трис-(2-хлорэтил)фосфата / М. Ю. Берёзкин, В. В. Турыгин, А. П. Томилов // Электрохимия. — 2015. — Т. 51. — № 11. — С. 1223–1228.
4. Михальченко, Л. В. Метод электросинтеза нитробензойных кислот из полинитротолуолов / Л. В. Михальченко [и др.] // Электрохимия. — 2015. — Т. 51. — № 11. — С. 1190–1196.

5. Есида, К. Электроокисление в органической химии / К. Есида. — Москва : Мир, 1987. — 334 с.
6. Жукова, И. Ю. Электрокаталитическое окисление циклогексанола в присутствии прекурсоров нитроксильных радикалов-аминов и 1-галогенаминов ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина / И. Ю. Жукова, И. И. Кашпаров, Е. Н. Папина [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. — 2017. — № 2. — С. 111–115.
7. Понеделькина, И. Ю. Селективное окисление спиртов и полисахаридов, катализируемое нитроксильными радикалами / И. Ю. Понеделькина, Э. А. Хайбрахманов, В. Н. Одинокое // Успехи химии. — 2010. — Т. 79. — № 1. — С. 65–77.
8. Bobbitt, J.M. Oxoammonium and Nitroxide-catalyzed Oxidations of Alcohols / J.M. Bobbitt, Ch. Brückner, N. Merbouh // Organic Reactions. — 2009. — Vol. 74. — PP. 103-424
9. Способ электрохимического окисления спиртов : патент 2671827 Рос. Федерация : МПК С25В 3/02, С07С 47/02 / И. Ю. Жукова [и др.]. — № 2018109403/03. — опубл. 07.11.2018, Бюл. № 31. — 6 с.

Об авторах:

Мишуров Владимир Игоревич, доцент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат химических наук, vimishurov@gmail.com

Блинков Сергей Сергеевич, обучающийся магистратуры кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), biser5101@mail.ru

Чёрная Мария Алексеевна, обучающийся магистратуры кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), chernaya478@gmail.com

Джумайло Алексей Иванович, обучающийся магистратуры кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), jumailo.aleksei@yandex.ru

Джумайло Надежда Игоревна, обучающийся магистратуры кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1),

Authors:

Mishurov Vladimir Igorevich, Associate professor of the Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarin square 1), Candidate of chemical sciences, vimishurov@gmail.com



Blinkov Sergey Sergeevich, Master's degree student of the Department " Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarin square 1), biser5101@mail.ru

Chernaya Mariya Alekseevna, Master's degree student of the Department " Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarin square 1), chernaya478@gmail.com

Dzhumaylo Aleksey Ivanovich, Master's degree student of the Department " Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarin square 1), jumailo.aleksei@yandex.ru

Dzhumaylo Nadezhda Igorevna, Master's degree student of the Department " Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarin square 1)