

УДК 541.138.3.546

О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Н. Є. Карловська,
Є. В. Глазков, О. П. Хомич, Т. С. Юрченко

**ЗАСТОСУВАННЯ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ З КОНТРОЛЬОВАНИМ
СИНУСОЇДНИМ СТРУМОМ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ АНІЛІНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ**

Деякі з ароматичних амінів служать модельними сполуками при перевірці багатьох нових електрохімічних методів і концепцій сучасної електрохімії. В даній роботі, досліджуючи електрохімічні властивості ряду ароматичних амінів хронопотенціометрією з контрольованим змінним струмом за варіантом «швидкість зміни потенціалу – потенціал ($dE/dt = f(E)$)», продовжили вивчати перспективу можливості використання цього ще мало розробленого методу, зокрема, для розширення та деталізації уявлень про механізм редокс-процесів на платиновому мікроелектроді, одержаних широко вживаними постійнострумовими вольтамперометричними методами. Тож дослідження редокс-процесів в розчинах амінів використаним нами методом залишається актуальним.

*Експериментальна частина роботи присвячена: одержанню циклограм $dE/dt = f(E)$ аніліну (АН), *N*-феніланіліну (ФАН), *N,N*-диметиланіліну (ДМА), 4-тіоціано-*N,N*-диметиланіліну (ТЦДМА), гідрохінону (ГХ), *p*-бензохінону (БХ); врахуванню впливу на параметри циклограм амінів безоксигенового та оксигенвмісного індиферентного електроліту (фону); міркуванням щодо механізму електродного процесу в кислотному хлоридному розчині аміну. Крім того, зіставлені потенціали процесів електроокиснення досліджених амінів з квантово-хімічною оцінкою відновних властивостей їх молекул.*

Ключові слова: хронопотенціометрія, синусоїдний струм, ароматичні аміни.

Вступ

Особливість поляризації індикаторного електрода в хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом (ХПКЗС) [1, 2] обумовлює перспективність більш зручних у застосуванні, порівняно з ртутними, твердих електродів та розширює область робочих потенціалів в діапазоні їх позитивних значень. Надшвидка циклічність поляризації електрода та поєднання його з гідродинамічною електродною системою робить доцільним застосування, специфічних за властивостями [3], мікроелектродів, які вважають ідеальним засобом при вивченні кінетики, механізму електродного процесу, оскільки має місце інтенсифікація масоперенесення, тож зменшення тривалості дослідження. Крім того, ємнісні електродні процеси на мікроелектродах послаблюються.

Мета даної роботи: продовження розпочатих раніше досліджень можливості використання ХПКЗС за варіантом $dE/dt = f(E)$ для вивчення та аналізу механізму редокс-процесів у кислотних хлоридних розчинах аніліну і його похідних.

Методика експерименту

За варіантом $dE/dt = f(E)$ для ХПКЗС проведено експериментальне дослідження електрохімічної поведінки на платиновому мікроелектроді кислотних хлоридних розчинів АН, ДМА, ТЦДМА, ГХ, БХ та кислотного сульфатного розчину ФАН. Використано апаратно-програмний комплекс з удосконаленою електричною схемою [4]. Методики регенерації поверхні електрода, стандартизації його за відтворюваною циклограмою фону, встановлення робочого стану апаратно-програмного комплексу, одержання та друк зображення циклограм описані нами в [4, 5]. Трьохелектродна електролітична комірка, електродна система, критерії підбору величини початкового потенціала ($E_{\text{поч.}}$) та розгортки потенціала (РП) поляризації електрода аналогічні тим, що і в попередньому дослідженні [5]. Як фон для АН, ДМА, ТЦДМА, ГХ та БХ використали 1 М розчин хлоридної, а для ФАН – 3.5 М розчин сульфатної кислот.

Аналіз та обговорення результатів експерименту

На відміну від циклограм 1 М розчину хлоридної кислоти (рис. 1) на циклограмах сульфатної, в межах потенціалів 0.80–1.04 В на анодній та в межах 0.40–0.90 В на катодній частинах, проявилися ефекти «кисневої» області потенціалів [6]. На циклограмах хлоридних розчинів АН, ДМА, ТЦДМА характерні зубці мають місце як на анодній, так і катодній частинах (рис. 1), а для розчину ТЦДМА на анодній частині циклограми їх два. Потенціали екстремальних точок для анодних зубців характерних циклограм АН, ДМА, ТЦДМА позначені на їх контурі зірочкою. Оскільки потенціали цих точок як для анодного, так і катодного зубців на циклограмі АН однакові, то редокс-процес в розчині АН є оборотним [1]. Потенціал анодного зубця на циклограмі ДМА (0.72 В), у порівнянні з АН (0.52 В), більший, тоді як для ТЦДМА, у порівнянні з

ДМА, потенціал першого анодного зубця (0.60 В) менший, а потенціал другого зубця дещо більший (0.75 В) (рис. 2). При більш тривалій поляризації електрода на циклограмі АН (рис. 3) спостерігається «роздвоєння» характерного анодного зубця. На катодній частині циклограм для хлоридних розчинів АН, ДМА, ТЦДМА має місце глибокий зубець з чіткою екстремальною точкою при потенціалі 0.50 В. В разі сульфатного розчину ФАН на циклограмі спостерігається лише гальмування величини dE/dt в межах потенціалів 0.50–0.75 В.

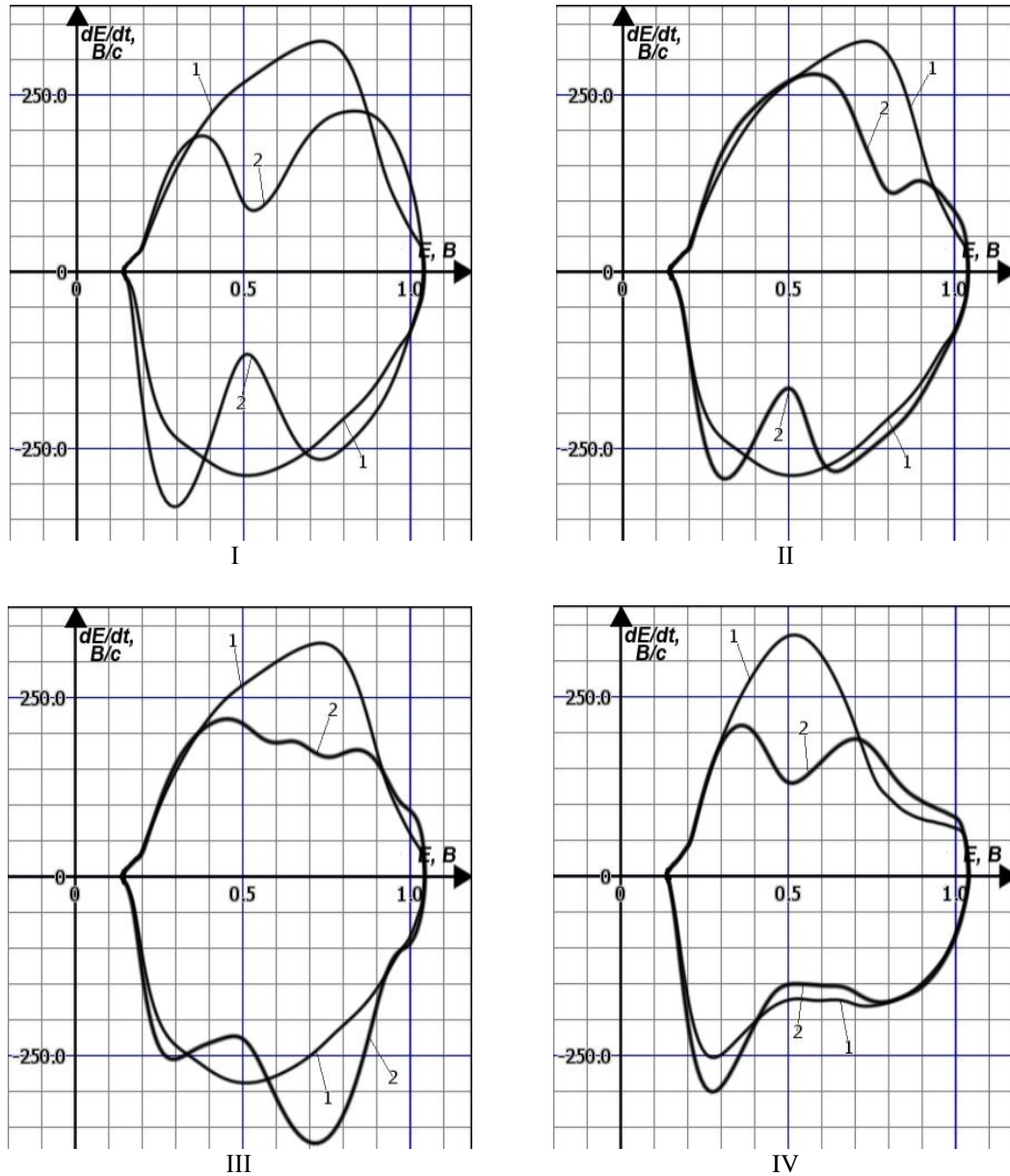
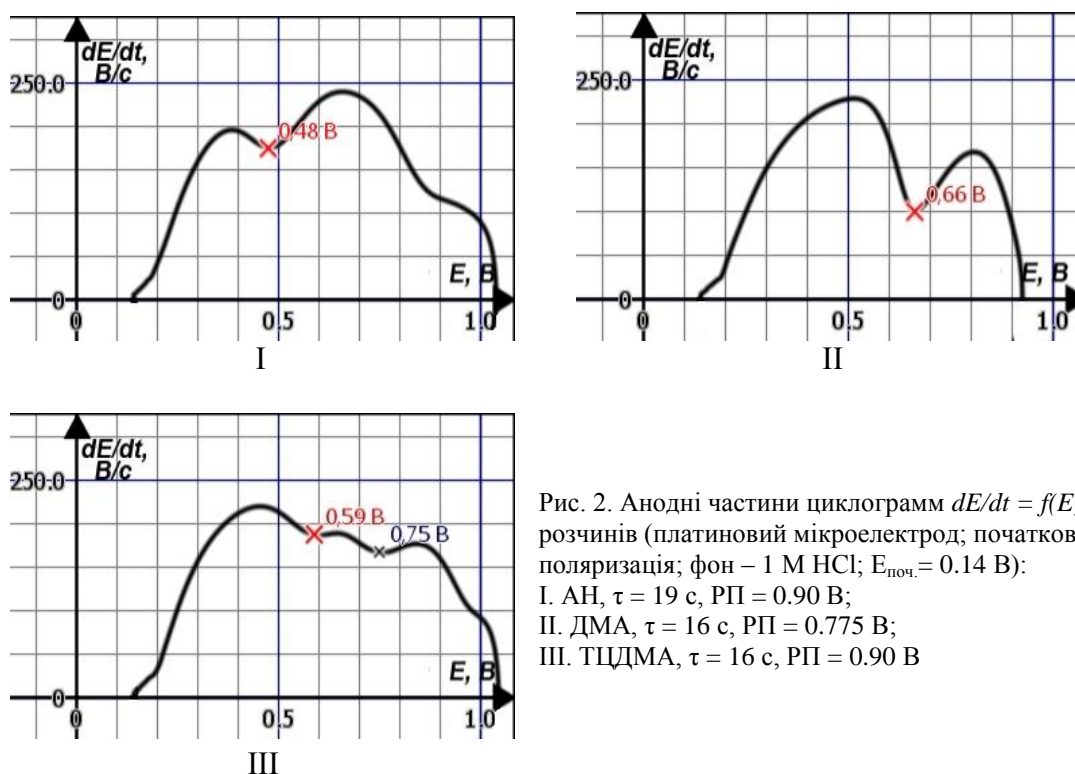
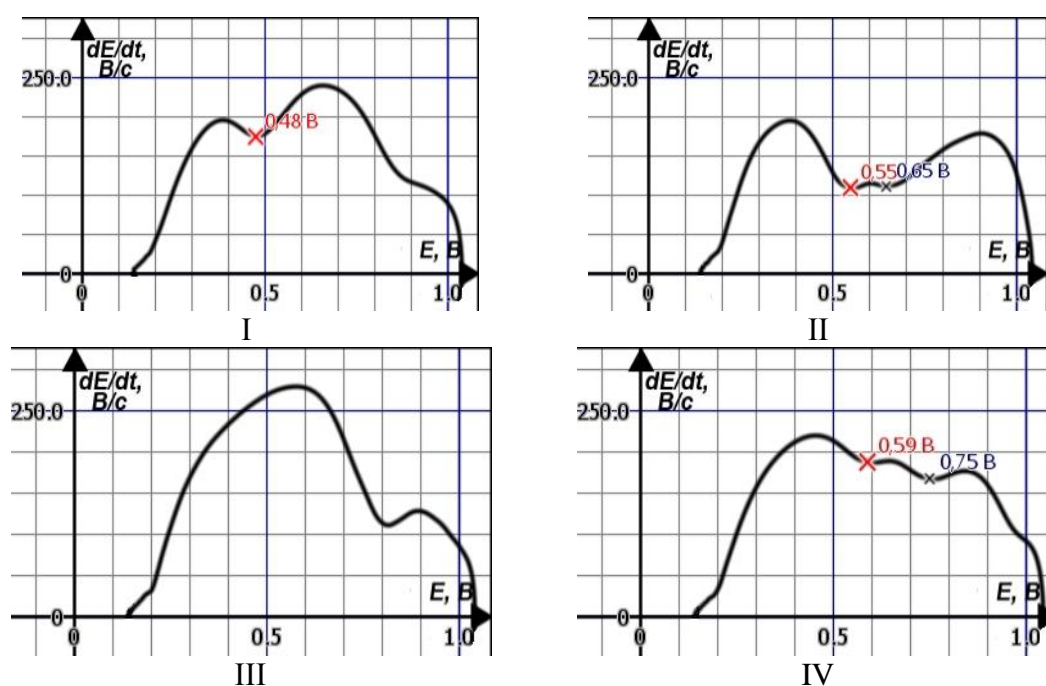


Рис. 1. Циклограми $dE/dt = f(E)$ розчинів амінів (2) (платиновий мікроелектрод; початкова анодна поляризація; $E_{\text{поч.}} = 0.14$ В; РП=0.90 В; τ (тривалість поляризації електрода) = 19 с; циклограми I, II, III – $5 \cdot 10^{-3}$ М розчини, відповідно АН, ДМА, ТЦДМА на фоні 1М НСІ (1); циклограма IV – $2 \cdot 10^{-3}$ М розчин ФАН на фоні 3.5 М H_2SO_4 (1))



На початку досліджень, присвячених вивченню електроокиснення органічних сполук, передбачалося, що цей процес є результатом дії атомарного кисню, який виділяється на аноді [7]. Пізніше була висунута гіпотеза, згідно якої основним діючим окисником є пероксид водню, який утворюється в результаті димеризації гідроксильних радикалів. Нині більш задовільним вважають пояснення, яке передбачає адсорбцію речовини на електроді, віддачу нею електронів з одночасною або попередньою її дегідратацією та утворенням відповідного радикалу, подальше перетворення якого обумовлене його реакційною здатністю [7].



При анодному окисненні органічної речовини можуть, також, певну роль виконувати оксиди, що утворюються на поверхні електрода. Найбільш детально вивчена поведінка платиного електрода. Поляризований постійнострумовими електрохімічними методами платиновий електрод в розчинах, що містять кисень, фактично не має чистої поверхні, за виключенням порівняно вузької області потенціалів [6].

Системному дослідженню змін поверхні платиного електрода, поляризованого в розчинах оксигеновмісних кислот (H_2SO_4 , HClO_4), з застосуванням постійнострумових методів, присвячені роботи [8, 9]. Автори вказують, що дослідники зрідка звертають увагу на те, що поверхня платиного електрода може містити помітні і різні кількості підповерхневого кисню, який утворюється з адсорбованого під 1-2 шарами платини, і який впливає як на кінетику та механізм процесу електроокиснення, так і на відтворюваність поляризаційних кривих. Процедура електрохімічної активації (багатократне «циклювання» платиного електрода) в діапазоні 0.05–1.35 В із швидкістю 50–500 мВ/с (навіть 50–300 мВ/с) забезпечує добру відтворюваність вольтамперограм, незважаючи на те, що «циклювання» потенціалу призводить до розвитку шорсткості поверхні і накопичення деякої кількості підповерхневого кисню. На нашу думку, це можна вважати певною стандартизацією умов попередньої підготовки електрода до вимірювань, так як за вищезазначених умов на електроді забезпечуються певні стаціонарні концентрації кисню.

В ХПКЗС кисень, який присутній в розчині, не дає власних ефектів на циклограмах, що пояснюють сповільненість першої одноелектронної стадії відновлення молекул кисню, константа швидкості якої близька до $1 \cdot 10^{-3}$ см/с [10].

Перше дослідження процесу окиснення ариламінів методом вольтамперометрії на обертовому дисковому платиновому електроді у водних сульфатних розчинах в інтервалі рН = 1-7 присвячене окисненню аніліну [6, 7]. Електроокиснення є двохелектронним, починається при потенціалах менш позитивних, ніж потенціал виділення кисню. Продукту окиснення, який утворюється при послідовній димеризації по типу «голова-хвіст», приписують структуру октамера-емеральдіна. У цілому електроокиснення аніліну є процесом багатоступінчастим, який включає ряд проміжних стадій. Вважають, що, за певних умов, основним проміжним продуктом можуть бути амінофенол або N-феніл-*n*-фенілендіамін.

Якщо врахувати результати новіших досліджень [11], зокрема, що: первинними продуктами електродної реакції для ароматичних амінів є стабільні катіон-радикали і дикатіони, для вивчення яких були використані сучасні інструментальні методи і що для радикалів можливі реакції сполучення з утворенням бензидину, амінодифеніламіну і гідробензену з подальшим їх електроокисненням, і що механізм електроокиснення N-алкілпохідних аніліну в кислотних сульфатних розчинах на платиновому електроді передбачає утворення на 90–100 % *n*-бензохінону, і що електроокиснення води не заважає анодному окисненню аміна, то, на нашу думку, схему електроокиснення сульфатного розчину АН, наведену в [4], в дослідженні методом ХПКЗС, мабуть, можна зобразити тільки стадіями близькими до 1, 4, 5, 6, 7, 8, оскільки електрод при цьому поляризується малою густиною струму.

В даному дослідженні електрохімічних властивостей ариламінів вважали вартим обговорення особливості їх електроокиснення в кислотних, а саме хлоридних, водних розчинах, яку вбачаємо в тому, що при застосуванні ХПКЗС параметри циклограм $dE/dt = f(E)$ помітно змінюються зі збільшенням тривалості поляризації електрода. Тому доцільним є зіставлення параметрів циклограм розчину фону та розчину аміну: на момент появи характерного зубця (рис. 2); на момент утворення найглибших характерних зубців; на момент помітних змін числа характерних зубців при подальшій

поляризації електрода (рис. 3). Доцільність застосування хлоридних розчинів при початковій анодній поляризації платиного електрода (максимально до 1.04 В) вбачали в усуненні при цьому впливу на електроокиснення амінів анодно утвореного кисню. Нами було показано [4], що для кислотних та кислих хлоридних розчинів фону, на відміну від сульфатних, «киснева» область на анодній частині циклограми відсутня. Це спостерігається і на циклограмах амінів (рис.1).

При поясненні механізму електроокиснення аніліну врахували дані [7], які одержані при використанні постійнострумової вольтамперометрії. Автори відмічають, що швидкість електрохімічного процесу є складною функцією потенціалу електрода. Зокрема, наявність на вольтамперограмі двох гілок, віддалених одна від одної зоною потенціалів, де окиснювальний процес не проходить або послаблений, може служити основою наявності двох механізмів електрохімічного окиснення. Одна гілка лежить в області потенціалів менших, а друга – більших, ніж потенціал виділення кисню, різниця між якими становить більше 1.0 В. На циклограмах $dE/dt = f(E)$ різниця між потенціалами зубців (рис. 3) становить лише 0.1 В. Тому «роздвоєння» анодного зубця на циклограмах АН в даному дослідженні (рис. 3) не може, мабуть, вказувати на можливість двох механізмів його електроокиснення і потребує дещо іншої інтерпретації.

Рівність потенціала, що відповідає процесу електроокиснення на циклограмах для системи ГХ – БХ, і потенціала для другого анодного зубця на циклограмах АН не можна пояснити спряженням процесів електроокиснення АН і ГХ, який утворюється при відновленні БХ – одного із можливих продуктів електроокиснення АН [11], бо характерний анодний зубець для ГХ при поляризації електрода в розчині БХ має місце, якщо РП не більше за 0.60 В (рис. 4). Припущення, в даній роботі, щодо неможливості утворення БХ при дослідженні електроокиснення АН узгоджується з нашими висновками до дослідження методом ХПКЗС електроокиснення ГХ в кислотних хлоридних розчинах (рис. 5), а саме, що глибина зубця БХ на катодній частині циклограми має бути меншою за глибину відповідного зубця ГХ на анодній частині циклограми. Причиною цього вважаємо руйнування БХ за рахунок відомих хімічних перетворень його у водних розчинах мінеральних кислот при приєднанні до молекули БХ води та хлоридної кислоти [12]. Тож катодному відновленню піддається тільки частка, а саме хімічно не перетвореного, БХ.

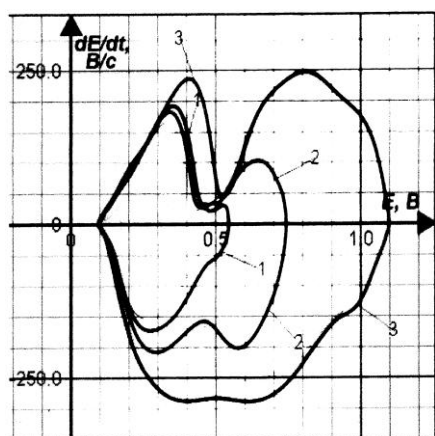


Рис. 4

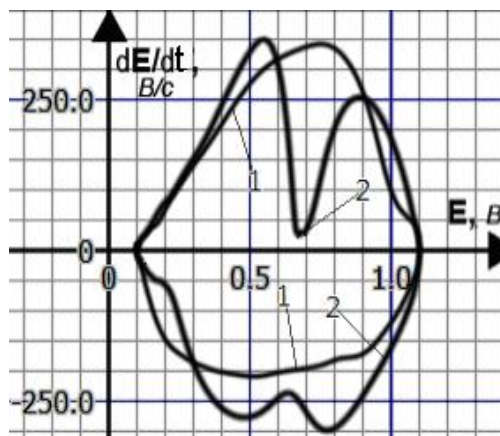


Рис. 5

Рис. 4. Циклограми $dE/dt = f(E)$ $8 \cdot 10^{-3}$ М розчину *n*-бензохінону (платиновий електрод; початкова анодна поляризація; фон 1 М НСl; $E_{\text{поч.}} = 0.1$ В: 1. РП = 0.44 В; 2. РП = 0.64 В; 3. РП = 1.00 В)

Рис. 5. Циклограми $dE/dt = f(E)$ $4 \cdot 10^{-3}$ М розчину гідрохінону (2) (платиновий мікроелектрод; початкова анодна поляризація, фон 1 М НСl (1); $E_{\text{поч.}} = 0.1$ В, РП = 1.0 В)

Два анодних зубці, які спостерігаються на циклограмах для АН і ТЦДМА мають різну динаміку, а саме для АН «роздвоєння» характерного зубця має місце після тривалої поляризації електрода, тоді як для ТЦДМА два зубці спостерігаються на початку поляризації. Тож вважаємо, що механізм анодних електродних процесів для АН і його похідних різний. Порівняно тривала подальша поляризація електрода зумовлює деформацію характерних циклограм всіх досліджуваних амінів (за формою наближаються до циклограм фону). Мабуть, це можна пояснити пасивацією поверхні електрода продуктами електродного процесу, зокрема полімерами [13], і, відповідно, зміною його каталітичних властивостей. Наявність на катодній частині циклограм АН, ДМА, ТЦДМА одного чіткого характерного зубця (рис. 1) при потенціалі 0.5 В вказує на енергетичну близькість процесу електровідновлення продуктів електроокиснення амінів. Що ж до електроокиснення АН, то перенапряга процесу при застосуванні ХПКЗС на 0.25 В менша, ніж у сульфатних розчинах.

З погляду на те, що для деяких ариламінів з'ясовано взаємозв'язок між електронною структурою їх молекул і напрямом анодних процесів [6], то ми, в даній роботі, теж хочемо вивчення такого взаємозв'язку з використанням квантово-хімічних розрахунків, а саме енергії ВЗМО, для молекул, досліджених ароматичних амінів, бо згідно теорії Купменса [14], величина енергії ВЗМО молекули, з протилежним знаком, є потенціалом іонізації її. Зі зменшенням потенціала іонізації відновні властивості молекули посилюються.

Розрахунки, які виконані із застосуванням методу самоузгодженого поля в наближенні РМ3 та функціонала густини (DFT) з базисним набором 6-311G(d,p) наведені в таблиці. Зіставлення енергій ВЗМО і потенціалів іонізації для молекул АН та його алкілпохідного, а саме ДМА, показує, що у ДМА відновні властивості більш виражені. Порівняння ж відновних властивостей цих амінів при зіставленні потенціалів характерних анодних зубців на циклограмах (для АН 0.44 В, для ДМА 0.66 В) показує, що відновні властивості сильніші у АН. Відсутність кореляції у наведених залежностях пояснюємо суттєвою зміною розподілу електронної густини в молекулі аміну, якщо вона знаходиться в потужному електричному полі на поверхні електрода.

Таблиця 1

Енергії ВЗМО та потенціали іонізації молекул АН та ДМА

Речовина	Метод самоузгодженого поля в наближенні РМ3		Теорія функціонала густини (DFT)	
	E (ВЗМО), eV	Потенціал іонізації, eV	E (ВЗМО), eV	Потенціал іонізації, eV
АН	-8.61	8.61	-5.61	5.61
ДМА	-8.46	8.46	-5.25	5.25

Висновки

Достатня інформативність циклограм $dE/dt = f(E)$ при застосуванні платинового мікроелектрода обумовила можливість доповнити та деталізувати уявлення про редокс-процеси в кислотних хлоридних розчинах аніліну та його похідних, зокрема, N,N-диметиланіліну і 4-тіоціано-N,N-диметиланіліну, а також в системі гідрохінон – *n*-бензохінон, які були одержані постійнострумовими класичними методами.

Показано, що до оптимальних умов одержання характерних циклограм, досліджених в роботі органічних ароматичних сполук, варто віднести застосування безоксигенових індиферентних електролітів, оскільки при цьому вдається уникнути впливу «кисневої» області потенціалів для платинового електрода.

Для зіставлення відновних властивостей молекул аніліну і N,N-диметиланіліну задіяне використання квантово-хімічних розрахунків енергії ВЗМО та величини потенціалів анодних зубців на характерних циклограмах $dE/dt = f(E)$ для процесу їх електроокиснення. Показано, що кореляція залежностей відсутня. Пояснюємо це суттєвою зміною розподілу електронної густини в молекулі аміну, якщо вона знаходиться в потужному електричному полі на поверхні електрода.

Список використаної літератури

1. Kalvoda R. 60 Years of Oscillographic Polarography and Its Contribution to Elektroanalytical Stripping Analysis / R. Kalvoda // Elektroanalysis. – 2002. – Vol. 14. – №7-8. – P. 469–472.
2. Gao H. Progress in oscillographic chronopotentiometry / H. Gao, H. Zhang, Y. Zhoy, X. Zheng, J. Zheng // Sciece in China. Ser. B. Chemistry. – 2005. – Vol. 48. – P. 1–8.
3. Рис Н. В. Гидродинамическая вольтамперометрия на микроэлектродах / Н. В. Рис, Р. Г. Комптон // Электрохимия. – 2008. – №4. – С. 397–419.
4. Білий О. В. Дослідження електроокиснення амінобензену на платиновому мікроелектроді хронопотенціометрією з контрольованим змінним струмом / О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Н. С. Карловська, Є. В. Глазков, О. П. Хомич // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – Черкаси, 2013. – Вип. 14(267). – С. 108–118.
5. Галаган Р. Л. Про відтворюваність полярограм, одержаних методом хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом, при комп'ютерній їх реєстрації / Р. Л. Галаган, О. П. Хомич, О. А. Лут, Л. М. Біла, В. М. Бочарнікова, Н. С. Карловська, Т. І. Нелень, О. В. Білий // Матеріали II MIĘDZYNARODOWEJ NAUKOWE – PRAKTYCZNEJ KONFERENCJI «WYKSZTA CENIE I NAUKA BEZ GRANIC. – 2005». – Chema I chemiczne technologie. – Premishl. – Praga, 2005. – Т. 12. С. 56–64.
6. Органическая электрохимия / Под ред. Петросяна В. А., Феоктистова Л. Г. – М.: Химия, 1988. – Т.1. – С. 77, 450, 457.
7. Томилов А. П. Электрохимия органических соединений / А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. – Л.: Химия, 1968. – С. 314–316, 353–355.
8. Данилов А. И. Поверхносный и подповерхносный кислород на платине. Раствор 0.5 М H₂SO₄ / А. И. Данилов, Е. Б. Молодкина, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 2004. – Т.40. – №6. – С. 667–679.
9. Савинова Д. В. Поверхносный и подповерхносный кислород на платине в растворе хлорной кислоты / Д. В. Савинова, Е. Б. Молодкина, А. М. Данилов, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 2004. – Т. 40. – №7. – С. 779–783.
10. Гороховская В. И. Практикум по осцилополярографической полярографии / В. И. Гороховская, В. М. Гороховский. – М.: В. школа, 1973. – С. 94–99.
11. Lund H. Organic electrochemistry / H. Lund, O. Hammerich. – Newyork: Basel, 2001. – P. 471–499, 1147–1163.
12. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів: Центр Європи. – 2001. – С. 724.
13. Хомутов Н. Е. О механизме некоторых необратимых реакций электроокисления / Н. Е. Хомутов // Труды IV совещание по электрохимии. Изд. АН СССР. – 1959. – С. 292–298.
14. Кларк Т. Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы / Т. Кларк, перевод с английского Коркина А. А., под ред. Матрюкова В. С., Панченко Ю. Н. – М.: Мир, 1990. – С. 383.

Одержано редакцією 10.01.2014

Прийнято до публікації 29.01.2014

Аннотация. Белый О. В., Галаган Р. Л., Карловская Н. Е., Глазков Е. В., Хомич О. П., Юрченко Т. С. Применение хронопотенциометрии с контролируемым синусоидальным током для исследования электрохимических свойств анилина и его производных. Некоторые из ароматических аминов служат модельными соединениями при проверке многих новых электрохимических методов и концепций современной электрохимии. В данной работе, исследуя электрохимические свойства ряда ароматических аминов хронопотенциометрией с контролируемым переменным током по варианту «скорость изменения – потенциала $dE/dt = f(E)$ »,

продолжили изучение перспективы использования еще недостаточно разработанного метода, в частности, для расширения и детализации представлений о механизме редокс-процессов на платиновом микроэлектроде, полученных широко применяемыми постояннотоковыми вольтамперометрическими методами. Поэтому исследование редокс-процессов в растворах аминов указанным методом остается актуальным.

Экспериментальная часть работы посвящена: получению циклограмм $dE/dt = f(E)$ анилина (АН), *N*-фениланилина (ФАН), *N,N*-диметиланилина (ДМА), 4-тиоциано-*N,N*-диметиланилина (ТЦДМА), гидрохинона (ГХ), *p*-бензохинона (БХ); учета влияния на параметры циклограмм аминов оксигенсодержащего и безоксигенового индифферентного электролита (фона); осмыслению механизма электродного процесса в кислотном хлоридном растворе амина. Кроме того, сопоставлены потенциалы процессов электроокисления исследуемых аминов с квантово-химической оценкой восстановительных свойств их молекул.

Ключевые слова: хронопотенциометрия, синусоидальный ток, ароматические амины.

Summary. Bilyy O. V., Galagan R. L., Karlovska N. E., Glazkov E. V., Khomich O. P., Yurchenko T. S. **Application chronopotentiometry with controlled sinusoidal current for investigation of electrochemistry properties of aniline and its derivatives.** Some of the aromatic amines are model compounds when testing many new methods and concepts modern electrochemistry. In this paper, exploring electrochemistry properties of some aromatic amines by chronopotentiometry with controlled alternating current for option «rate of change – potential $dE/dt = f(E)$ », continued to study the prospects of still insufficiently developed method, in particular, to expand and detail views of mechanism of redox processes on platinum mikroelectrode received widely used direct current voltametric methods. Therefore, the investigation of redox processes in solutions of amines by this method are relevant.

Experimental work is devoted: obtaining cyclogram $dE/dt = f(E)$ aniline (AN), *N*-phenylaniline (FAN), *N,N*-dimethylaniline (DMA), 4-thiocyano-*N,N*-dimethylaniline (TTSDMA) hydroquinone (GC), *p*-benzoquinone (BH); consideration influence on cyclogram parameters of oxygen-containing amines and without oxygen indifferent electrolyte (background); understanding the mechanism of the electrode process in an acidic chloride solution of the amine. In addition, compared of the potentials of electrooxidation processes of investigated amines with quantum-chemical evaluation of reducing properties of their molecules.

Keywords: chronopotentiometry, sinusoidal current, aromatic amines.