

И. П. РЫВКИНА, Л. Н. НЕКРАСОВ, В. А. ПЕТРОСЯН,
В. И. СЛОВЕЦКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ГЕМ-ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА С КОЛЬЦОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 13 XI 1974)

Электрохимическое восстановление алифатических полинитросоединений представляет собой сложный и недостаточно изученный многоэлектронный процесс, на механизм и кинетику которого оказывает влияние ряд факторов, включающих строение молекулы, возможность таутомерных превращений, наличие и характер кислотно-основного равновесия в системе. Имеющиеся в литературе данные (¹⁻⁶) о процессах электровосстановления геминальных (гем-) полинитросоединений, т. е. веществ, содержащих несколько нитрогрупп, связанных с одним и тем же атомом углерода, получены либо полярографическим методом (¹⁻⁴), либо посредством проведения электролиза при контролируемом потенциале с последующим анализом образовавшихся продуктов (^{5, 6}). Таким путем удалось установить некоторые закономерности процесса и в ряде случаев получить сведения о конечных продуктах реакций, чего, однако, недостаточно для понимания их детального механизма.

В настоящей работе для выяснения механизма катодного восстановления анионов алифатических гем-полинитросоединений применялся метод вращающегося дискового электрода с кольцом (^{7, 8}), позволяющий фиксировать на кольце нестабильные электроактивные частицы, возникающие в ходе электродной реакции на диске. В качестве объектов исследования использовались калиевая и аммониевая соли динитрометана (КДНМ и NH₄ДНМ), калиевые соли динитроэтана (КДНЭ) и нитроформа (КНФ) (тринитрометана). Катодный процесс осуществлялся в нейтральных и щелочных водных растворах на золотом амальгмированном дисковом электроде, анализ продуктов реакции — на кольце из амальгмированного или неамальгмированного золота. Электродом сравнения служил нормальный каломельный электрод.

На катодных поляризационных кривых КДНМ, полученных на дисковом электроде в нейтральных и щелочных растворах, наблюдаются 2 волны (кривая 1 на рис. 1).

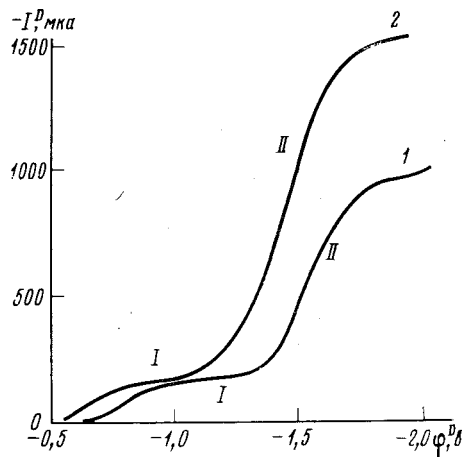


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления КДНМ (1) и КНФ (2) ($C_0=10^{-3}$ M) на амальгмированном золотом диске в растворе 0,1 N Na₂SO₄ при скорости вращения электрода $\omega=2270$ об/мин; скорость наложения потенциала $v=0,5$ в/мин

В щелочных средах обе волны являются строго диффузионными, на что указывает пропорциональная зависимость между предельными токами и квадратным корнем из скорости вращения электрода. В этих условиях высоты волн I и II соотносятся как 1:5. Расчет числа электронов n^A , принимающих участие в процессе, проведенный по формуле для вращающегося дискового электрода с использованием значения коэффициента диффузии аниона $[\text{HC}(\text{NO}_2)_2]^- - D = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}^{(2)}$, позволил установить, что в области потенциалов первой волны к аниону ДНМ присоединяется $1\bar{e}$. Такая же картина наблюдается при восстановлении КДНМ на ртутном капельном электроде ⁽⁴⁾. Как следует из соотношения между предельными токами обеих волн, в суммарном процессе принимает участие $6\bar{e}$. В нейтральных средах ($0,1 N \text{ Na}_2\text{SO}_4$) высота первой катодной волны несколько увеличивается, а сумма высот двух волн сохраняется постоянной.

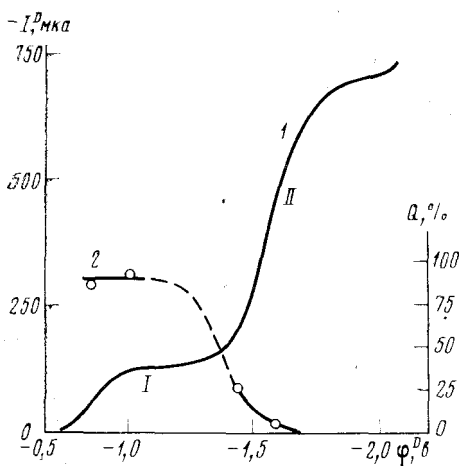
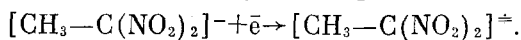


Рис. 2. Поляризационная кривая восстановления КДНЭ ($C_0 = 10^{-3} M$) на амальгамированном диске в растворе $0,1 N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} N \text{ KOH}$ (1) и зависимость выхода ДАР по току на диске (Q) от потенциала диска при $\varphi^K = -0,25 \text{ в}$ (2)

Аналогичным образом осуществляется процесс электрохимического восстановления на диске анионов ДНЭ. В слабощелочном растворе предельный ток волны II оказывается приблизительно в 4,7 раза выше предельного тока волны I (кривая 1 на рис. 2). Одноэлектронную волну на золотом амальгамированном электроде удастся также наблюдать и при катодном восстановлении КНФ (кривая 2 на рис. 1). Значение $n^D = 1$ для первой волны восстановления анионов НФ на твердом электроде подтверждается соответствующим расчетом с использованием коэффициента диффузии $D = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, найденного по уравнению Нернста ⁽³⁾. В суммарном процессе принимает участие 11 или $12\bar{e}$. Следует отметить, что на ртутном капельном электроде одноэлектронная волна регистрируется лишь после введения в раствор небольших добавок органических растворителей, а в чистом водном растворе первая катодная волна соответствует присоединению $4\bar{e}$ ⁽³⁾.

Таким образом, при потенциалах первых катодных волн на дисковом электроде происходит присоединение $1\bar{e}$ к исходным анионам ДНМ, ДНЭ и НФ. В результате такого процесса возможно образование радикальных частиц — дианион-радикалов (ДАР), хотя факт наличия одноэлектронной волны сам по себе еще не может служить гарантией их обнаружения:



Возникновение подобных частиц в щелочных растворах КДНМ, КДНЭ и КНФ в присутствии восстановителя — глюкозы было доказано методом э.п.р. ⁽⁹⁾. Они появляются также в ходе электровосстановления полинитросоединений в апротонных растворителях ⁽¹⁰⁾. Данные о стабильности ДАР в литературе отсутствуют.

С целью обнаружения продуктов одноэлектронных реакций были проведены измерения на кольцевом электроде из амальгамированного золота. Потенциал диска при этом поддерживался в области, соответствующей предельному току первой катодной волны восстановления каждого из изучаемых соединений. В таких условиях на кольцевом электроде удается получить четкую анодную волну $I^{(K)}$ с хорошо выраженной площадкой

предельного тока диффузии (кривые 1 на рис. 3 и 4). В случае всех трех веществ анодные волны на кольце имеют аналогичную форму и лишь несколько отличаются значениями потенциалов полуволн.

В сульфатных растворах, содержащих добавку щелочи, выход анодного тока на кольце $N^K = |I_a^K/I_a^D| \cdot 100\%$ при различных скоростях вращения электрода составляет 34% (I_a^K и I_a^D — предельный ток на кольцевом и ток на дисковом электроде соответственно). Поскольку коэффициент эффективности электрода N равен 0,34, это позволяет сделать

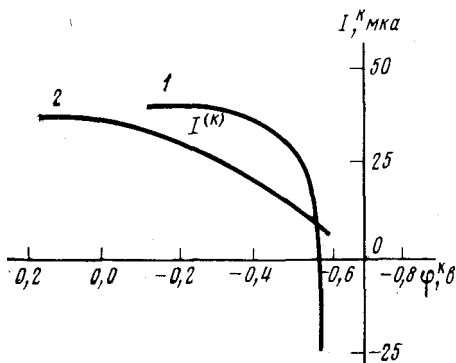


Рис. 3

Рис. 3. Поляризационные кривые окисления ДАР на кольцевых электродах из амальгамированного (1) и неамальгамированного (2) золота в растворе $10^{-3} M$ КНФ + $0,1 N$ Na_2SO_4 + $0,02 N$ КОН ($m=1110$ об/мин, $\varphi^D=-0,8$ в, $I_a^D=125$ мка)

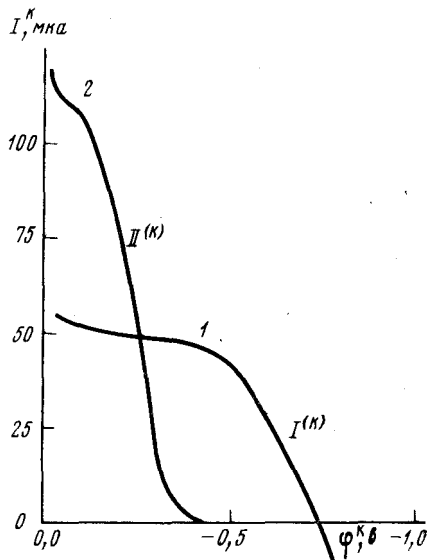


Рис. 4

Рис. 4. Поляризационные кривые на амальгамированном золотом кольце, полученные при восстановлении NH_4 ДНМ на диске при: 1 — $\varphi^D=-1,1$, $I_a^D=165$ мка; 2 — $\varphi^D=-1,9$ в, $I_a^D=810$ мка ($C_0=10^{-3} M$, $m=1110$ об/мин)

следующие выводы: 1) в анодном процессе на кольцевом электроде происходит отщепление $1e^-$ ($n^K=1$); 2) фиксируемые на кольце частицы сравнительно устойчивы и характеризуются временами жизни, нижний предел которых составляет $\sim 0,1$ сек.; 3) их выход по току на диске Q близок к 100% (11). При сдвиге потенциала в область второй катодной волны выход частиц постепенно падает, достигая нулевого значения при потенциалах второго предельного тока на диске (кривая 2 на рис. 2).

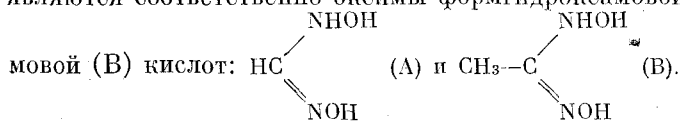
Значения $n^K=n^K=1$, а также обратимый переход анодной ветви кривой на кольце в катодную (кривая 1 на рис. 3) дают основание утверждать, что в анодном процессе на кольце происходит окисление первичного продукта катодной реакции — ДАР в исходный анион. Тем самым экспериментально доказывается, что в результате первой стадии электрохимического восстановления анионов гем-полинитросоединений в водных растворах образуются довольно стабильные дианион-радикалы.

В нейтральных растворах ДАР, видимо, способны протонироваться и принимать участие в дальнейшем электрохимическом процессе при потенциалах первой катодной волны. Этим объясняются несколько завышенные значения первых предельных токов восстановления всех трех соединений и снижение выхода ДАР на кольцевом электроде в растворах сульфата натрия, что особенно заметно при восстановлении КНФ. Выход ДАР по току на диске в последнем случае падает до 80%.

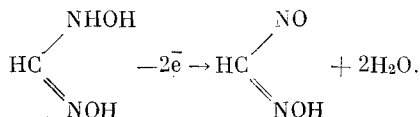
Для обнаружения ДАР анодным окислением на кольце можно использовать кольцевой электрод из неамальгамированного золота. Такая замена, однако, неблагоприятно сказывается на анодном процессе: волны $I^{(K)}$ деформируются, потенциалы полуволн сдвигаются в анодную сторону на

0,2–0,3 в, процесс становится резко необратимым, а предельный ток достигается лишь при высоких поляризациях (кривая 2 на рис. 3). Описанные явления, по всей вероятности, вызываются каталитическими свойствами золотого электрода, на поверхности которого параллельно с анодным процессом может осуществляться некоторая достаточно быстрая химическая реакция, приводящая к уменьшению числа ДАР, окисляющихся по электрохимическому механизму. Сдвиг потенциала в анодную сторону ускоряет электродный процесс и в конечном итоге приводит к элиминированию химической реакции. Таким образом, стабильность ДАР при их соприкосновении с металлической поверхностью может быть существенно ниже, чем в гомогенной фазе.

Если на дисковом электроде поддерживать потенциал, соответствующий предельному току второй катодной волны восстановления анионов ДНМ или ДНЭ, то на кольце из амальгамированного золота можно получить анодную волну II^(K), отличную от волны окисления ДАР (кривая 2 на рис. 4). Эта волна характеризует окисление стабильного конечного продукта суммарной реакции на дисковом электроде. Предполагая, что реакция приводит к синтезу единственного продукта ($Q=100\%$), возникшего в результате присоединения $6\bar{e}$ к исходным анионам ($n^L=6$), и зная величину выхода тока на кольце N^K , мы ранее описанным способом⁽¹¹⁾ вычислили число электронов n^K , принимающих участие в анодном процессе; оно оказалось равным двум. Такой результат хорошо согласуется с выводом работы⁽⁵⁾ о том, что продуктами восстановления анионов ДНМ и ДНЭ являются соответственно окислы формгидроксамовой (А) и ацетгидроксамовой (В) кислот:



Действительно, названные вещества могут образоваться из динитросоединений в результате присоединения $6\bar{e}$. С другой стороны, известно, что окисление группы $-\text{NHOH}$ происходит с отщеплением двух электронов и образованием нитрогруппы⁽¹²⁾. Поэтому наиболее вероятным процессом на кольце надо считать следующий:



Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 X 1974

Институт органической химии им. П. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРУЮЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Петросян, С. Г. Майрановский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1721.
- ² С. Г. Майрановский, В. А. Петросян и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2390.
- ³ В. А. Петросян, С. Г. Майрановский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2398.
- ⁴ В. А. Петросян, С. Г. Майрановский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 928.
- ⁵ М. Masui, H. Sayo, J. Chem. Soc., 1961, 5325. ⁶ М. Masui, H. Sayo, J. Chem. Soc., 1962, 1733.
- ⁷ А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, ДАН, т. 126, 115 (1959).
- ⁸ Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиповский, Вращающийся дисковый электрод, «Наука», 1972.
- ⁹ С. Lagercrantz, K. Torzell, S. Wold, Arkiv Kemi, v. 25, 567 (1966).
- ¹⁰ Б. И. Шапуров, В. М. Казакова и др., ДАН, т. 173, 618 (1967).
- ¹¹ L. N. Nekrasov, Farad. Disc. Chem. Soc., v. 56, 308 (1973).
- ¹² P. E. Iversen, H. Lund, Acta chem. scand., v. 19, 2303 (1965).