

УДК 541.138.3:547.232

ХИМИЯ

И. И. РЫВКИНА, Л. И. НЕКРАСОВ, В. И. СЛОВЕЦКИЙ, В. А. ПЕТРОСЯН
МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ТРИНИТРОЭТАНА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 12 II 1975)

Алифатические полинитросоединения восстанавливаются на катоде по-разному, в зависимости от строения их молекулы. На полярограммах С—Н-кислот гем-динитроалканов и тринитрометана в водных растворах имеются волны, отвечающие восстановлению как самой неопицированной кислоты, так и ее аниона (¹). При восстановлении анионов полинитросоединений можно изолировать стадию присоединения к ним первого электрона (¹, ²) и экспериментально зафиксировать образование соответствующих продуктов — дианионрадикалов (ДАР) (²). Иначе протекает процесс электрохимического восстановления геминальных полинитроалканов, не имеющих подвижного водородного атома при атоме углерода, связанном с нитрогруппами. Результаты препаративного электролиза при контролируемом потенциале свидетельствуют о том, что катодное восстановление подобных соединений осуществляется с разрывом С—N-связи (³, ⁴).

Таблица 1

Значения потенциалов полуволн ($\varphi_{1/2}^D$, в) катодного восстановления ТНЭ и анионов ДНЭ в различных средах на амальгмированном дисковом электроде

Состав раствора	ТНЭ		Анион ДНЭ		
	волна I	волна II	волна III	волна I	волна II
0,1 N Na ₂ SO ₄ + +0,01 N KOH	—	—0,84	—1,54	—0,85	—1,54
0,1 N N ₂ SO ₄	0,00(+0,04*)	—0,92	—1,54	—0,85	—1,55
0,1 N Na ₂ SO ₄ + +10 ⁻⁴ N H ₂ SO ₄	—	—0,90	—1,57	—	—

* Величина $\varphi_{1/2}^D$ на золотом электроде.

В настоящей работе изучено восстановление 1,1,1-тринитроэтана (ТНЭ) в нейтральных, слабощелочных и слабокислых средах методом вращающегося дискового электрода с кольцом. Материалом диска в большинстве опытов служило амальгмированное золото, наряду с чистым золотом, использовавшееся также и в качестве материала кольца. Потенциалы рабочих электродов измерены против нормального каломельного электрода. Поляризационные кривые восстановления ТНЭ на золотом амальгмированном электроде во всех исследуемых растворах состоят из трех волн, обозначенных на рис. 1, римскими цифрами. В связи с ранним восстановлением ТНЭ начальный участок катодной волны I несколько искажается процессом растворения ртути, и более надежные поляризационные характеристики удается получить на диске из неамальгмированного зо-

лота. Найденное таким путем значение $\varphi_{1/2}^D = +0,04$ в примерно на 400 мв отличается от полученного на амальгмированном электроде.

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: потенциалы полуволны волн II и III восстановления ТНЭ весьма близки, особенно в щелочных растворах, аналогичным величинам для волн I и II восстановления анионов динитроэтана (ДНЭ), как это видно из данных табл. 1, в которой приведены значения $\varphi_{1/2}^D$ всех катодных волн, наблюдаемых на поляризационных кривых восстановления названных соединений.

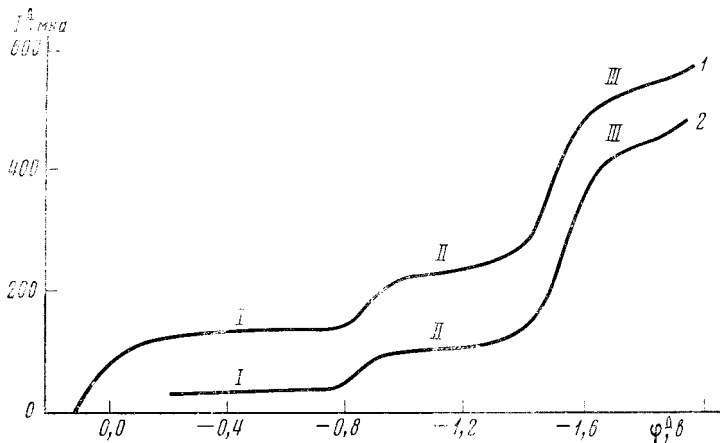
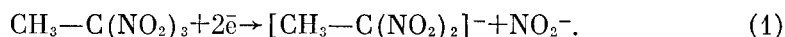


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления ТНЭ ($C_0 = 10^{-3} M$) на амальгмированном золотом дисковом электроде в растворах $0,1 N Na_2SO_4$ (1) и $0,1 N Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3} N KOH$ (2) при скорости вращения электрода $m = 1110$ об/мин и скорости наложения потенциала $v = 0,5$ в/мин

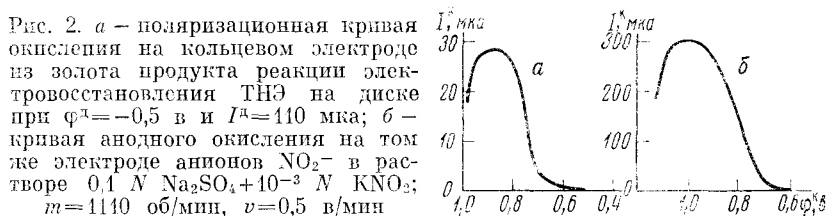
Этот факт, уже отмечавшийся в литературе (^{3, 4}), может служить основанием для предположения о том, что механизм электрохимического восстановления ТНЭ включает стадию восстановления анионов ДНЭ, играющих роль промежуточного продукта и возникающих в ходе предшествующей стадии процесса, которая осуществляется в области потенциалов волны I и сопровождается отрывом нитрит-иона:



В отличие от анионов ДНЭ анионы NO_2^- в нейтральных и щелочных растворах на катоде не восстанавливаются вплоть до потенциалов начала разряда фона. Некоторое различие между значениями $\varphi_{1/2}^D$ для волн II (ТНЭ) и I (ДНЭ) в нейтральных и кислых средах, по всей вероятности, связано с адсорбцией каких-либо компонентов раствора, меняющейся в зависимости от состава последнего. Сдвиг потенциала электрода в сторону больших поляризаций приводит к десорбции органических соединений с поверхности металла, в силу чего $\varphi_{1/2}^D$ волны III (ТНЭ) совпадает с $\varphi_{1/2}^D$ волны II (ДНЭ).

Прямым подтверждением предполагаемого механизма процесса могло бы явиться обнаружение продуктов реакции (4). С этой целью были проведены эксперименты с кольцевым электродом. На рис. 2а изображена анодная волна с $\varphi_{1/2}^A = 0,78$ в и характерным спадом тока при $\varphi^A > 0,9 - 1,0$ в, наблюдающаяся на кольце из золота, если потенциал диска поддерживается в области I катодной волны. Характеристики волны на кольцевом электроде идентичны таковым для процесса окисления нитрит-ионов в анионы нитрата, что следует из литературных (⁵) и полученных в нашей работе данных. Соответствующая поляризационная кривая окисления нитрит-ионов на золотом электроде в растворе $10^{-3} N KNO_2 + 0,1 N Na_2SO_4$ опреде-

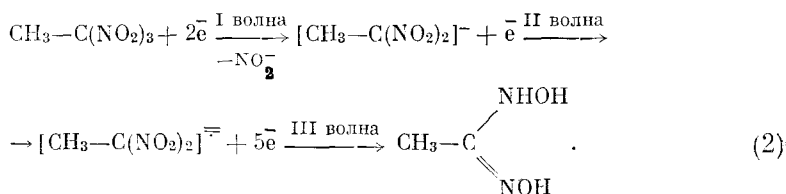
лепа на рис. 26. Исследование зависимости тока в максимуме поляризационной кривой от скорости вращения электрода показало, что окисление ионов NO_2^- , как правило, происходит в режиме смешанной кинетики, близком к диффузионному. Строго диффузионный режим процесса в растворе упомянутого состава удается реализовать при тщательном соблюдении условий анодно-катодной активации электрода, предшествующей измерениям, и достаточно быстрой автоматической записи поляризационной кривой. Спад тока при $\varphi^* > 1,0$ в, по-видимому, связан с пассивацией электрода в результате его окисления.



Таким образом, при потенциалах, соответствующих волне I на дисковом электроде, на кольце обнаруживаются нитрит-анионы, выход которых по току на диске, рассчитанный по величине максимума на анодной кривой, составляет $Q_{\text{NO}_2^-} \approx 80\%$. Есть основания предполагать, что истинный выход нитрит-анионов достигает 100% , а заниженное значение экспериментальной величины является результатом того, что осуществление анодного процесса в растворе, содержащем ТНЭ, происходит в режиме смешанной кинетики. В этих условиях анодно-катодная активация кольца оказывается недостаточно эффективной. Поскольку расчет выхода производился для случая двухэлектронной реакции на кольце, найденная величина $Q_{\text{NO}_2^-}$ указывает на двухэлектронный характер процесса в области катодной волны I на диске, что согласуется с уравнением реакции (1).

Вторым продуктом этой стадии процесса являются анионы ДНЭ; это подтверждается не только совпадением потенциалов полуволны II и III катодных волн восстановления ТНЭ с соответствующими величинами для ДНЭ, но и экспериментами с кольцевым электродом. Как было нами показано ранее ⁽²⁾, анионы ДНЭ восстанавливаются в две стадии, первая из которых ($\varphi_{1/2}^D = -0,85$ в) соответствует присоединению одного электрона и приводит к образованию ДАР, обнаруживаемых по току их окисления на кольцевом электроде из амальгамированного золота. К сожалению, непосредственно зафиксировать волну окисления ДАР ДНЭ в присутствии ТНЭ на таком электроде невозможно, так как анодный процесс в этих условиях маскируется I волной восстановления ТНЭ. Тем не менее ДАР могут быть обнаружены по возникновению на амальгамированном кольце анодной составляющей тока при наложении на диск потенциала, соответствующего предельному току волны II. Измерения проводились при потенциале кольца $\varphi^* = -0,3$ в, находящемся в области площадки предельного диффузионного тока окисления ДАР ДНЭ ⁽²⁾, и состояли в нахождении разности катодных токов на кольце при потенциалах диска $\varphi^* = -0,5$ в (волна I) и $\varphi^* = -1,2$ в (волна II). Для расчета выхода ДАР использовалось экспериментально найденное значение коэффициента экранирования кольца диском ^(6, 7). Определенный таким путем выход ДАР ДНЭ по току на диске в растворе, содержащем $0,1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ и $5 \cdot 10^{-3}\text{ N KOH}$, составил 91% , т. е. оказался близким к количественному. Таким образом, II катодная волна восстановления ТНЭ действительно отвечает процессу превращения возникающих анионов ДНЭ в ДАР, которые в свою очередь в области III волны восстанавливаются в оксим ацетгидроксамовой кислоты ⁽²⁾. Общая последовательность реакций восстановления ТНЭ выража-

ется следующей схемой:



Поскольку высота каждой из волн должна быть пропорциональна числу присоединяемых электронов, то в соответствии с приведенной схемой следовало ожидать соотношения между предельными токами $I_d^I:I_d^{II}:I_d^{III}=2:4:5$. На практике, однако, такое соотношение ни в одном из растворов строго не выполняется. Так, в нейтральных растворах оно приблизительно равно 4,5:4:3,5 (кривая 1 на рис. 1), в слабощелочных высоты II и III волн относятся как 1:5, но в то же время резко падает высота волны I (кривая 2 на рис. 1). В основе указанных аномалий лежат две причины. Первая из них заключается в том, что в нейтральных и слабощелочных растворах волн II не является строго одноэлектронной, вследствие частичного протонирования ДАР и их дальнейшего восстановления (¹, ²). При подщелачивании раствора упомянутый эффект становится несущественным и соотношение $I_d^{II}:I_d^{III}$ приближается к теоретическому. Однако именно в щелочных средах важную роль приобретает другое явление — распад ТНЭ с отщеплением нитрогруппы, скорость которого увеличивается по мере повышения pH раствора (³). То обстоятельство, что сумма высот II и III волн с ростом pH мало меняется, может быть связана только с появлением в объеме раствора в результате химической реакции анионов ДНЭ, коэффициент диффузии которых не должен очень сильно отличаться от коэффициента диффузии ТНЭ. При подщелачивании первоначально нейтрального раствора высота I катодной волны значительно снижается (кривая 2 на рис. 1), но последующее подкисление среды не приводит к ее росту, что указывает на необратимость наблюдаемого явления.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 I 1975

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Г. Майрановский, В. А. Петросян и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2390.
- ² И. П. Рыбкина, Л. Н. Некрасов и др., ДАН, т. 220, № 6 (1975). ³ M. Masui, H. Sato, J. Chem. Soc., 1962, 1733. ⁴ В. А. Петросян, В. М. Хуторецкий и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2023. ⁵ G. Schmid, M. A. Lobek, Ber. Bunsenges., B. 73, 189 (1969).
- ⁶ D. T. Napp, D. C. Johnson, S. Bruckenstein, Anal. Chem., v. 39, 481 (1967). ⁷ L. N. Nekrasov, Farad. Disc. Chem. Soc., v. 56, 308 (1973). ⁸ С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг и др., ДАН, т. 124, 589 (1959).