

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

А.Б. Килимник

Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»

Ключевые слова и фразы: альтакс; беназол II; каптакс; морфолин; переменный ток; постоянный ток; сульфенамид; циклогексиламин.

Аннотация: Статья посвящена проблемам теории и практики электросинтеза веществ на постоянном и переменном токе. Рассмотрены процессы электрохимического получения различных органических веществ с использованием переменного и постоянного тока. Приведены схемы окисления и восстановления исходных и промежуточных органических веществ, а также условия образования связей –S–N–, –S–S– и бензотриазольного цикла.

Введение

Производство химикатов для полимерных материалов в настоящее время осуществляется традиционными методами химической технологии, которым присущи многие недостатки:

- образование большого количества загрязненных сточных вод;
- накопление значительного количества отходов минеральных солей, загрязненных органическими веществами;
- сложность создания унифицированных технологий с быстрой сменой ассортимента производимых малотоннажных продуктов, обусловленная разнообразием необходимых окислителей или восстановителей.

Эти недостатки химических технологий негативно сказываются на состоянии окружающей среды.

Сульфенамиды М и Ц получают окислительной конденсацией соответствующих аминов и 2-меркаптобензтиазола (**2-МБТ**). В качестве окислителя применяют гипохлорит натрия. Основным недостатком этого технологического процесса являются необходимость перевозки больших объемов растворов гипохлорита натрия или организации его производства на месте; образование растворов хлорида натрия, загрязненных органическими веществами.

В промышленности альтакс получают окислением 2-МБТ нитритом натрия в кислой среде. Процесс сопровождается образованием 2 молей оксида азота (NO) на 1 моль целевого продукта. И в этом случае накапливаются загрязненные органическими веществами растворы солей (например, сульфата натрия).

В действующем производстве беназола II используют дефицитный и дорогой (30 % от цены выпускаемого продукта) восстановитель – ронгалит. На 1 т беназола II расходуется 3,6 т ронгалита; образуется 36...40 м³ сточных вод и 0,25 т кубовых отходов. Отходы производства содержат на 1 т целевого продукта 2 т трудно утилизируемых серосодержащих солей. Применение цинковой пыли приводит к существенным технологическим трудностям – закупорке трубопроводов

шламом. Разрабатываемый каталитический метод требует поставки водорода высокой чистоты или организации его получения электролизом на данном предприятии.

Приведенные данные свидетельствуют о значительных проблемах существующих химических производств химикатов для полимерных материалов.

Одним из перспективных способов производства органических веществ является электрохимический синтез, позволяющий:

- разрабатывать унифицированные технологические схемы получения различных веществ вследствие универсальности окислителя и восстановителя (электрический ток);

- селективно осуществлять процесс благодаря возможности устанавливать необходимое значение потенциала электрода;

- снижать количество сточных вод и отходов производства за счет создания технологий с замкнутым циклом использования воды и исключения химических окислителей или восстановителей.

Указанные возможности электрохимического способа не были в достаточной мере использованы для разработки электрохимических технологий синтеза химикатов для полимерных материалов. Поэтому нам представлялось актуальным провести систематическое исследование процессов электрохимического синтеза химикатов различных классов и назначений, используемых в производстве полимерных материалов.

Теоретические и экспериментальные работы были начаты в 1977 году в тесном сотрудничестве кафедры физической и органической химии ТИХМа (в настоящее время – кафедра химии ТГТУ) с Научно-исследовательским институтом химикатов для полимерных материалов (НИИХимполимер, г. Тамбов) и лабораторией электрохимии органических соединений Института электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва).

Общий подход к разработке процессов электрохимического синтеза органических веществ

Анализ литературных источников по проблеме разработки электрохимических способов получения органических веществ показывает необходимость проведения предварительного комплексного исследования, включающего в общем случае изучение:

- электродного поведения реагентов, промежуточных веществ и продуктов электрохимических реакций с целью установления механизма процесса и определения условий для проведения препаративного синтеза;

- устойчивости электродных материалов в условиях синтеза целевого продукта;

- влияния производственных факторов: режимов осуществления и аппаратного оформления процессов на характеристики целевых продуктов с целью оптимизации технологии их получения.

Полученные данные позволяют определить условия проведения препаративного электрохимического синтеза, на базе которых составляют лабораторный регламент. Затем вырабатываются основные требования к аппаратному оформлению химико-технологической схемы и режимам работы опытно-промышленной установки.

Испытания опытно-промышленной установки дают представление о возможности масштабного переноса полученных результатов и, таким образом, позволяют перейти к этапу организации промышленного выпуска продукта.

Объем и характер предварительных экспериментов определяются в каждом конкретном случае отдельно, так как глубина электрохимических исследований

поведения интересующих экспериментатора веществ по литературным данным может быть различна, а для осуществления успешного препаративного синтеза иногда возможно ограничиться минимальными сведениями, указывающими на вероятность получения целевого вещества. Однако здесь уместно повторить, что получение положительного или отрицательного результата и в этом случае не снимает необходимости последующего более полного изучения процесса для осуществления, масштабирования и оптимизации технологии синтеза целевого продукта.

Продуктивность такого подхода к разработке новых технологий будет показана ниже на примерах создания научных основ процессов электрохимического синтеза важных для производства полимерных материалов химикатов – представителей различных классов органических соединений: сульфенамидов (N-морфолил-2-меркаптобензотиазолилсульфенамид, циклогексил-2-меркаптобензотиазолилсульфенамид и диэтил-2-меркаптобензотиазолилсульфенамид), альтакса (ди[2-бензотиазолил]дисульфид) и беназола П (2-[2'-гидрокси-5'-метил]бензотриазол), производство которых в настоящее время испытывает серьезные трудности технологического, экономического и экологического порядка.

Исследование электродного поведения реагентов и продуктов реакции

Электродное поведение веществ изучали с применением следующих методов: измерение дифференциальной емкости электродов, полярография, вольтамперометрия в гальваностатическом и потенциостатическом режимах, а также с линейной разверткой потенциала (в том числе циклической) на неподвижных и вращающихся дисковых электродах (ВДЭ), препаративный электросинтез и кондуктометрия. В работе были использованы приборы: мосты переменного тока Р-568 и Р-5021; потенциостаты П-5827М, П-5848, ПИ-50 и система вольтамперометрии СВА-1 БМ; полярографы ПУ-1, РА-2, ОН-102; кондуктометр ОК-102/1; источники тока ВСА-5А, Б5-48, Б5-49, ВАКГ-12-1600; спектрофотометр СФ-16.

Переменнотоковые осциллограммы (частота 50 Гц) получены на установке, являющейся усовершенствованным аналогом схемы для съемки $E - t$ и $dE/dt - t$ зависимостей при заданном токе, описанной в [9]. Отличительной особенностью примененной нами установки является использование модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» в комплекте с персональным компьютером и переключателей, позволяющих изменять направление поляризации исследуемого электрода (анодная или катодная) и осуществлять различные режимы измерения: $E - t$, $dE/dt - t$. Двухэлектродная электрохимическая ячейка изготовлена из стекла «Пирекс». Платиновый микроэлектрод имел площадь поверхности $\sim 0,2 \text{ мм}^2$. Площадь поверхности вспомогательного электрода $\sim 16 \text{ мм}^2$. Рабочий платиновый микроэлектрод перед установкой в электрохимическую ячейку полировали до зеркального блеска водной суспензией микроалмазного порошка на стеклянной пластинке. Подготовленный электрод обезжиривали в растворе перманганата калия и промывали бидистиллированной водой, после чего обрабатывали в растворе щавелевой кислоты и снова промывали бидистиллированной водой, ополаскивали рабочим раствором и помещали в электрохимическую ячейку. Для исследования электродного поведения веществ использованы химически чистые реактивы.

Электродное поведение морфолина и циклогексиламина изучали методом снятия кривых дифференциальной емкости на электродах из никеля, кобальта, циркония и стали Х17Н13Т в атмосфере очищенного водорода. Как и следовало ожидать, амины не дают волн восстановления.

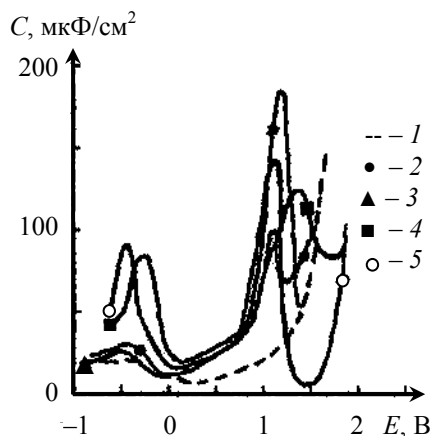


Рис. 1. $C-E$ -кривые на никеле (1-3) и стали X17H13T (4, 5):

1 – фон 0,01 N LiF; 2 – 0,001 M морфолина; 3, 4 – 0,01 M морфолина; 5 – 0,01 M циклогексиламина; $f = 500$ Гц

Введение аминов в водный раствор фторида лития приводит к появлению на $C-E$ -кривых пиков адсорбции-десорбции в анодной и катодной областях потенциалов (рис. 1). Обращает на себя внимание небольшое различие в значениях потенциалов пиков адсорбции-десорбции для различных аминов и металлов: катодные пики располагаются вблизи значений потенциала $-0,4 \dots -0,2$ В, а анодные – $1,1 \dots 1,3$ В (относительно н. в. э.).

Положение анодных пиков адсорбции-десорбции зависит от концентрации амина

$$E' = 1,10 - 0,13 \lg C_M,$$

где C_M – концентрация морфолина, мМ; E' – потенциал пика, В;

$$E'' = 1,20 - 0,18 \lg C_{Ц},$$

где $C_{Ц}$ – концентрация циклогексиламина, мМ; E'' – потенциал пика, В.

Катодные пики адсорбции-десорбции циклогексиламина на никеле вдвое выше, чем для морфолина. Высота анодных пиков увеличивается с ростом концентрации морфолина и циклогексиламина. Катодный пик адсорбции-десорбции захватывает область потенциалов от $-0,8$ до $0,1$ В, а анодный от $0,7$ до $1,7$ В.

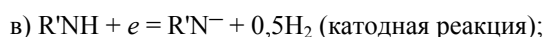
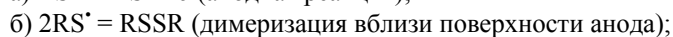
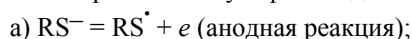
Таким образом, на исследованных металлах область электродных потенциалов, при которых возможна адсорбция аминов, достаточно широка для осуществления процессов электросинтеза сульфенамидов.

Гальваностатическим методом была исследована кинетика процесса синтеза сульфенамидов на никелевом, кобальтовом и стальном анодах. Гальваностатические кривые на всех исследованных металлах имеют линейные участки с наклоном близким к $0,12$ В. Десятикратное увеличение концентрации 2-МБТ приводит к увеличению скорости анодного процесса в десять раз. Поляризационные кривые на никеле и кобальте близки между собой, а на стальном электроде они сдвинуты в положительную сторону. Влияние природы амина на анодные поляризационные кривые не было обнаружено.

В ячейке с диафрагмой или катионитовой мембраной сульфенамиды образуются в следовых количествах при комнатной температуре. Образование сульфенамидов установлено в бездиафрагменной ячейке. Добавление гидроксида натрия в раствор способствует увеличению выхода по току, а воды в количествах более 10 % об. приводит к прекращению образования сульфенамидов.

Данные по измерению электропроводности морфолина и его водных растворов свидетельствуют о малости степени его диссоциации.

Совокупность полученных результатов позволяет предложить следующий механизм образования сульфенамида М:



г) $R'N^- + RSSR = R'NSR + RS^-$ (реакция аниона морфолина с альтаксом вблизи катода).

Электрохимическое поведение 2-МБТ было изучено с использованием методов измерения дифференциальной емкости и циклической вольтамперометрии.

Кривые дифференциальной емкости в 0,01 N растворе NaF (pH = 11,5) в присутствии 2-МБТ на электродах из никеля, кобальта и стали X17H13T имеют катодные и анодные пики адсорбции-десорбции. Катодный пик на никеле и кобальте располагается при потенциалах $-0,8 \dots -0,5$ В, а анодный пик – при потенциалах $1,0 \dots 1,5$ В. На стали X17H13T катодный пик наблюдается при потенциале $-0,4$ В; анодный пик находится практически при тех же потенциалах, что и для никеля и кобальта. С ростом концентрации 2-МБТ катодный пик сдвигается в отрицательную сторону, а анодный пик – в положительную. Область потенциалов адсорбции 2-МБТ в изученном интервале его концентраций простирается в пределах $-0,8 \dots 1,5$ В.

Известно, что 2-МБТ окисляется на аноде до дисульфида. В неводном растворе на катоде генерируется анион: $\text{RSH} + e = \text{RS}^- + 0,5\text{H}_2$, который далее окисляется с образованием радикала RS^\cdot , превращающегося затем в альтакс RSSR . В водных растворах 2-меркаптобензтиазолат натрия анодная реакция осуществляется так же, а катодная – за счет восстановления молекул воды. В щелочной среде в анодном процессе наблюдается конкуренция между реакциями окисления ионов OH^- и RS^- .

Нами были сняты потенциодинамические кривые на платине и стали X17H13T в водных щелочных растворах 2-меркаптобензтиазолат натрия при температуре 298 К (рис. 2). На циклической потенциодинамической кривой наблюдается пик при потенциалах около 0,8 В, высота которого зависит от скорости наложения потенциала (рис. 3).

На прямом ходе поляризационной кривой наблюдается возбуждение потенциостата (при $2,0 \dots 2,1$ В – для платины и $1,1 \dots 1,2$ В – для стали X17H13T), которое при дальнейшей анодной поляризации исчезает и на обратном ходе не возникает во всей исследованной области потенциалов (см. рис. 2, 3). Первый пик на обратном ходе имеет значительно меньшую высоту и смещен в положительную сторону на 0,2 В. На циклических потенциодинамических кривых, снятых в области потенциалов первого пика, потенциалы пиков обратного хода смещаются в отрицательную сторону на 0,2 В.

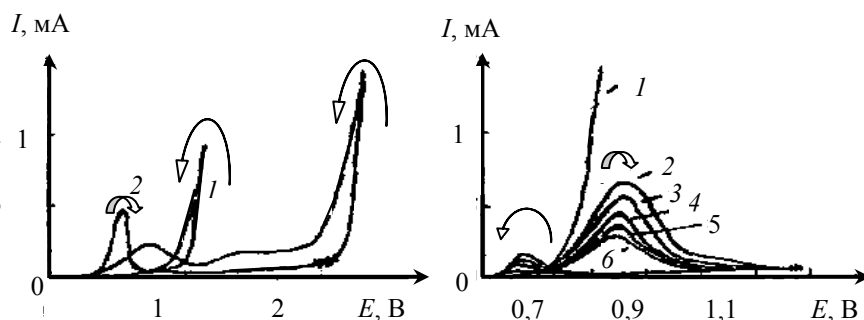


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы на неподвижном платиновом электроде:
1 – 1,0 М NaOH;
2 – 0,2 М 2-МБТ +
+ 1,0 М NaOH

Рис. 3. Циклические вольтамперограммы на неподвижном стальном (X17H13T) электроде в тех же растворах при различных скоростях наложения потенциала:
1 – фон; 2 – 80 мВ/с; 3 – 40 мВ/с;
4 – 20 мВ/с; 5 – 5 мВ/с; 6 – 1 мВ/с

Эти данные, по-видимому, могут быть объяснены образованием и последующим разрушением плохо проводящей электрический ток пленки альтакса.

На полученных нами фоновых осциллограммах $E - t$ наблюдается участок подъема напряжения из катодной в анодную область значений с образованием площадки (рис. 4). Время, соответствующее этому процессу, составляет 5 мс. Далее следует подъем значений напряжения, завершающийся через 10 мс от начала цикла. Затем напряжение уменьшается и в момент времени $t = 15$ мс переходит в катодную область. В интервале времени от 15 до 20 мс происходит возвращение напряжения к исходному значению.

Первый и последний участки осциллограммы отвечают зарядке двойного электрического слоя и обновлению поверхности электрода. Второй и третий участки осциллограммы ($t = 5 \dots 15$ мс) соответствуют электродной реакции окисления аниона OH^- . Время зарядки и восстановления поверхности электрода при раздельном или одновременном введении в фоновый раствор 5-метил-2-гексанола и 2-МБТ равно ~ 10 с. Следовательно, к началу анодного импульса ($t = 5$ мс) поверхность рабочего электрода практически полностью восстанавливает свои свойства.

Для удобства сопоставления положения пиков на осциллограммах целесообразно сделать зеркальное отображение области отрицательных значений dE/dt , начинающейся в момент времени $t = 10$ мс (рис. 5). Введение 5-метил-2-гексанола в фоновый раствор гидроксида натрия приводит к подавлению пика, наблюдающегося на фоновой кривой ($t = 6,9$ мс).

В присутствии 2-МБТ в фоновом растворе наблюдается пик ($t = 6,9$ мс) с высотой 0,284 В/мс относительно фоновой кривой. Если в этот раствор ввести

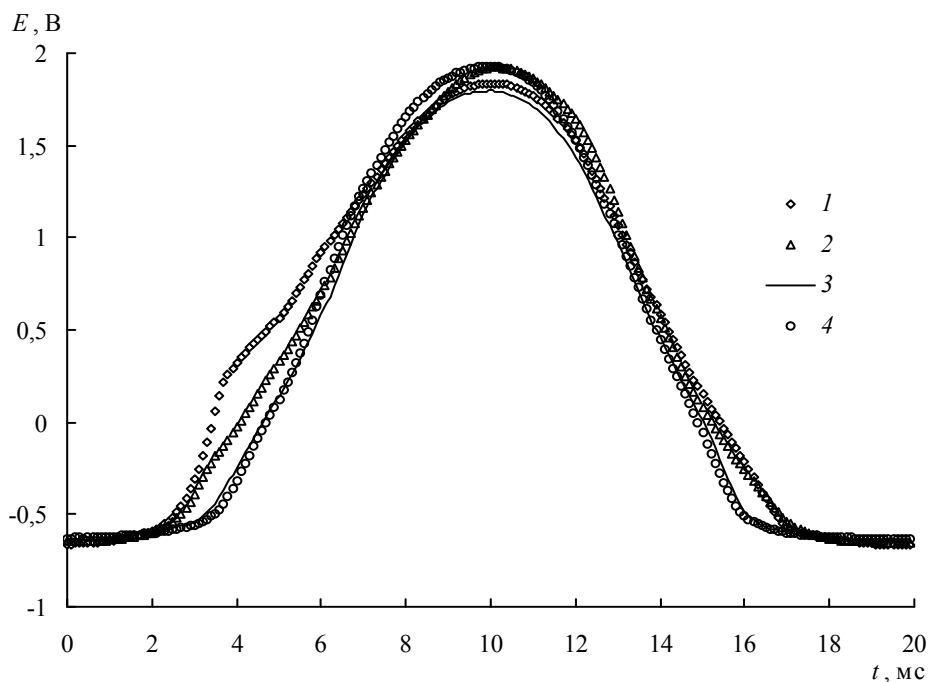


Рис. 4. Зависимости $E - t$:

1 – фон; 2 – фон + 4 см^3 5-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора; 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ;
4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 4 см^3 5-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора

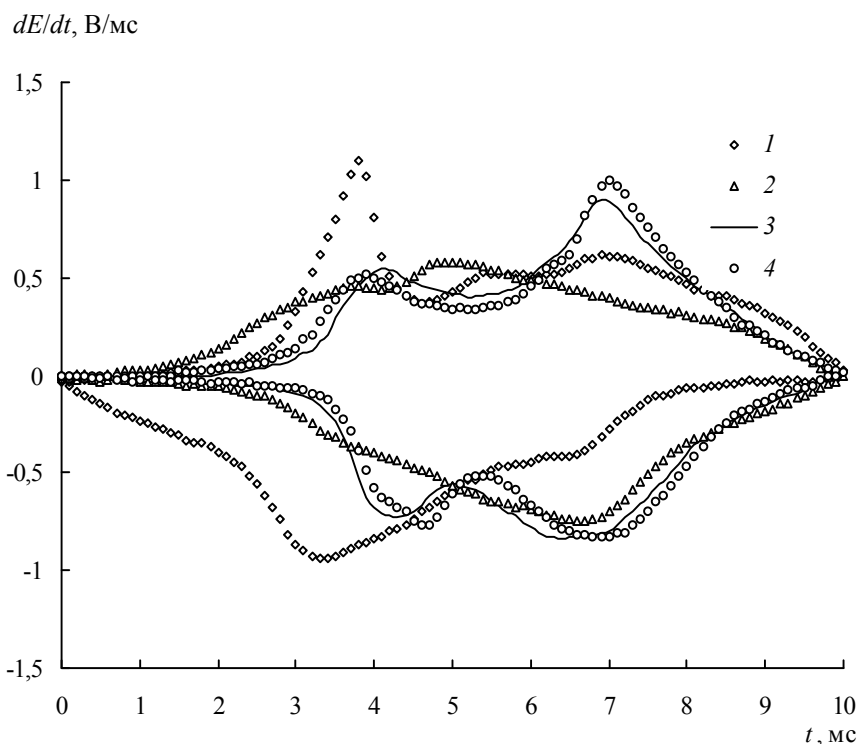


Рис. 5. Зависимости $dE/dt - t$:

1 – фон; 2 – фон + 4 см^3 5-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора; 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ;
4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 4 см^3 5-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора

5-метил-2-гексанол, то высота пика, отвечающего окислению 2-МБТ, увеличивается. Его высота становится равной $0,565 \text{ В/мс}$ относительно кривой, отвечающей наличию в растворе гидроксида натрия и спирта. Как известно, высота пика на осциллограммах прямо пропорциональна концентрации деполяризатора. Следовательно, можно предположить, что в присутствии спирта возрастает концентрация 2-МБТ в приэлектродном слое примерно в два раза. Это возможно благодаря большей растворимости 2-МБТ в спирте.

На участках осциллограмм, отвечающих «обратному ходу», наблюдаются пики десорбции спирта и восстановления димера в щелочном растворе 2-МБТ и в приэлектродном слое спирта.

На парциальной кривой $dE/dt - t$ для спирта наблюдается пологий пик, форма и положение которого, по-видимому, свидетельствуют об адсорбционной природе влияния 5-метил-2-гексанола на электродный процесс.

На основании вышеизложенного нами предложена уточненная схема анодного процесса окисления аниона 2-МБТ в водно-щелочном растворе в присутствии 5-метил-2-гексанола. Анион ArS^- входит в адсорбционный слой спирта на электроде и разряжается с образованием радикала ArS^\cdot , который димеризуется в ди-(2-бензтиазолил)дисульфид ArSSAr . Образовавшиеся молекулы ди-(2-бензтиазолил)дисульфида группируются в более крупные частицы и выходят в водный раствор реакционной массы.

Таким образом, в присутствии алифатических спиртов процесс характеризуется получением пасты альтакса с низкой влажностью. Применение таких составов позволяет облегчить осуществление стадий выделения и сушки альтакса.

Электрохимическое восстановление 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)азобензола (**НАБ-1**) изучено вольтамперным методом на ртутном капающем электроде

(ПКЭ: $t = 0,5$ с; $m_t = 1,57$ мг/с). Первая двухэлектронная волна имеет диффузионную природу (рис. 6). Вторая волна также имеет диффузионную природу, а ее высота в отсутствие этанола вдвое выше первой. Третья и четвертая волны в этих же условиях значительно ниже первых двух. Потенциал полуволны первой волны не зависит от концентрации этанола. Вторая волна при добавлении этанола и при повышении температуры раздваивается. Новые волны имеют потенциалы полуволны и предельные токи, зависящие от концентрации этанола при постоянной концентрации нитроазобензола. Общая высота этих волн уменьшается с ростом концентрации этанола, а при концентрации этанола равной 70 % об. каждая из них имеет предельные токи, соответствующие одноэлектронной волне. Третья и четвертая волны растут с увеличением содержания этанола в растворе и достигают высоты, отвечающей двухэлектронным волнам. Температурные коэффициенты первой, второй и третьей волн соответственно равны: 2,1; 4,1 и 4,4; 5,7 %/К.

При замене катиона фонового электролита в ряду $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ наблюдаются смещение тока разряда фона в отрицательную сторону и более четкое проявление всех волн восстановления НАБ-1 в присутствии катиона лития (рис. 7).

Препаративный электролиз при потенциалах предельного тока первой волны на амальгмированном медном ВДЭ приводит к появлению на вольтамперограммах пропорционально уменьшившихся первой и второй и увеличившихся третьей и четвертой волн.

Методом тонкослойной хроматографии установлено увеличение концентрации N-оксида беназола II после препаративного электролиза при потенциалах предельного тока первой волны.

Повышение температуры также приводит к росту третьей и четвертой волн.

Это подтверждает литературные данные о том, что процесс образования бензотриазольного цикла включает химическую стадию. Наличие химической стадии в процессе образования бензотриазольного цикла обуславливает возможное влияние pH раствора на характер электродных процессов.

Нами было исследовано влияние кислотности растворов в области значений pH 4,5...11. Предельный ток первой волны имеет диффузионную природу в исследованном интервале значений pH. Потенциал полуволны первой волны линейно зависит от pH

$$E'_{1/2} = 0,28 - 0,074 \text{ pH}.$$

Препаративный электролиз на ВДЭ при потенциалах первой волны дает N-оксид беназола II и в слабокислых растворах (pH = 6,3). Предельные токи второй и третьей волн также зависят от концентрации НАБ-1 и от корня квадратного из высоты ртутного столба. Предельный ток второй волны растет с уменьшением

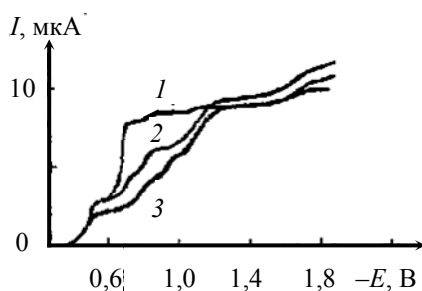


Рис. 6. Полярограммы 0,0015 М НАБ-1 на фоне 0,9 М КСl + 0,1 М КОН с содержанием этанола, % об.: 1 – 0; 2 – 30; 3 – 70 (потенциалы приведены относительно Ag/AgCl, $\text{KCl}_{\text{нас}}$)

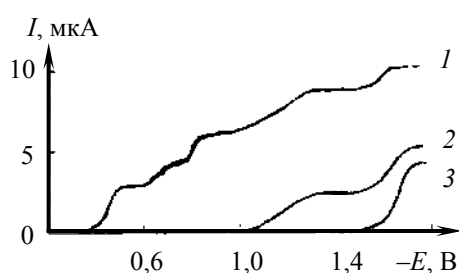


Рис. 7. Полярограммы 0,00133 М НАБ-1, ОБТ-1 и БТ-1 на фоне 0,9 М LiCl + 0,1 М LiOH с содержанием этанола 30 % об.: 1 – НАБ-1; 2 – ОБТ-1; 3 – БТ-1; (ПКЭ: $t = 0,5$ с; $m_t = 1,57$ мг/с)

pH и при pH = 4,5 достигает высоты в три раза превышающей высоту первой волны. Зависимость потенциала полуволны второй волны от pH описывается уравнением

$$E''_{1/2} = -0,27 - 0,067 \text{ pH.}$$

Препаративный электролиз на ВДЭ при потенциалах второй волны и pH = 4,5 приводит к восстановлению нитрогруппы до гидросиламинной группы. Высота третьей волны увеличивается с ростом pH и достигает значений близких к высоте первой волны, что соответствует увеличению концентрации N-оксида бензазола П. Потенциал полуволны третьей волны изменяется с ростом pH значительно слабее

$$E'''_{1/2} = -1,1 - 0,01 \text{ pH.}$$

Исследование влияния различных спиртов на катодный процесс показало, что вид полярограмм остается без изменений, а потенциалы полуволн несколько смещаются в отрицательную сторону.

Сильное влияние на скорость химической стадии образования бензотриазольного цикла оказывает pH раствора. Нами проведено определение скорости образования N-оксида бензазола П по данным препаративного электролиза на ВДЭ (амальгмированный медный электрод) при потенциалах первой волны НАБ-1 с периодической съемкой вольтамперограмм. Расчет константы скорости реакции и периода полупревращения проводили по общепринятой методике. Для раствора гидразопроизводного НАБ-1 (pH = 8,6) нами найдены значения константы скорости циклизации ($-6,5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) и периода полупревращения (3 ч).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что во всей исследованной области значений pH наблюдается образование N-оксида бензазола П, но с различной скоростью в зависимости от значения pH при прочих одинаковых условиях. Это объясняется тем, что в результате присоединения двух электронов к азогруппе образуется анион, который принимает участие в конкурирующих химических реакциях: циклизации и образования гидразосоединения.

Нами предложена схема реакций (рис. 8), приводящих к гидразопроизводному НАБ-1 и N-оксиду бензазола П: присоединение двух электронов к азогруппе и затем присоединение электронов к нитрогруппе аниона с образованием продукта многоэлектронного переноса (интермедиата), который превращается в стабильные продукты за счет взаимодействия как с ионами гидроксония или молекулами воды, так и с подходящими из глубины раствора молекулами НАБ-1. Причем, согласно нашим данным, вторая раздвоенная волна понижается до уровня двух одноэлектронных, а волна N-оксида бензазола П становится равной высоте первой двухэлектронной волны. На рис. 9 показана схема реакции без участия интермедиата.

В кислой среде дальнейшее восстановление протекает преимущественно по нитро- и гидразогруппам (рис. 10).

Нами исследовано влияние заместителей на процесс восстановления нитроазобензолов. Полученные результаты находятся в согласии с представлениями о том, что процесс восстановления веществ с более протяженной π -электронной системой протекает легче, чем с менее протяженной. НАБ-2 и НАБ-3 дают полярограммы всего с двумя двухэлектронными волнами, имеющими диффузионную природу. Потенциал полуволны первой волны у них одинаков, а для второй волны наблюдается значительное смещение потенциала полуволны в положительную сторону (на 0,7 В) при замене бензольного ядра на нафтильное. НАБ-4 (в бензольном ядре заместителем в положении 4' является аминогруппа) ведет себя так же, как и НАБ-1, только его первая двухэлектронная волна более чувствительна к содержанию спирта и при 30 % об. этанола раздваивается. Препаративные синтезы при потенциалах первой волны во всех случаях приводят к образованию соответствующих N-оксидов бензотриазолов.

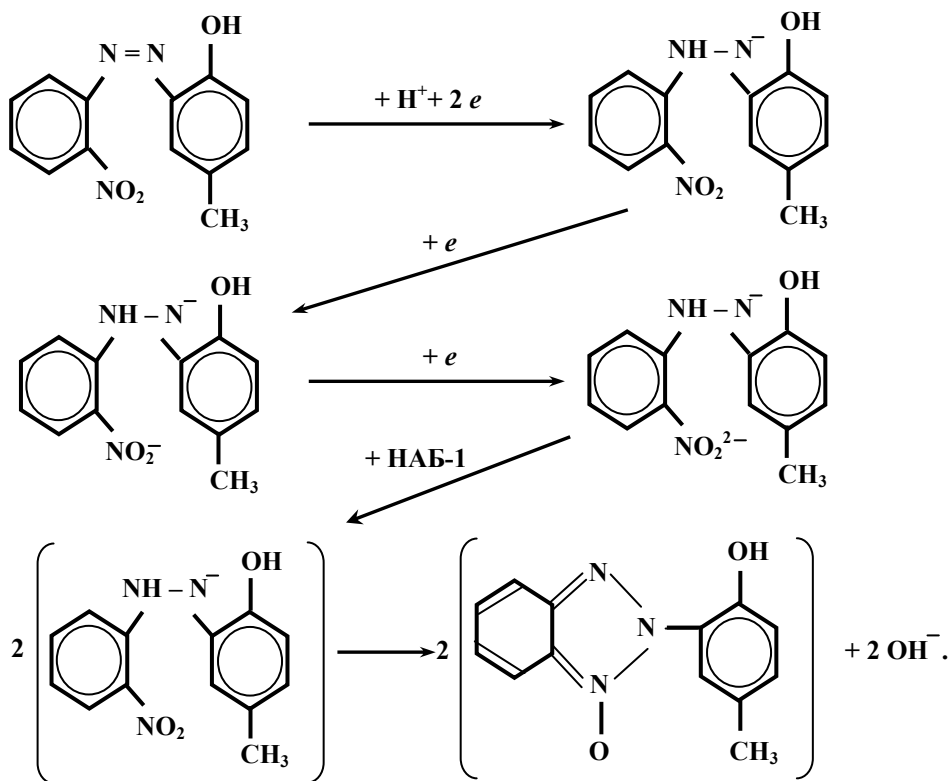


Рис. 8. Схема реакций восстановления НАБ-1 в щелочных растворах с участием интермедиата

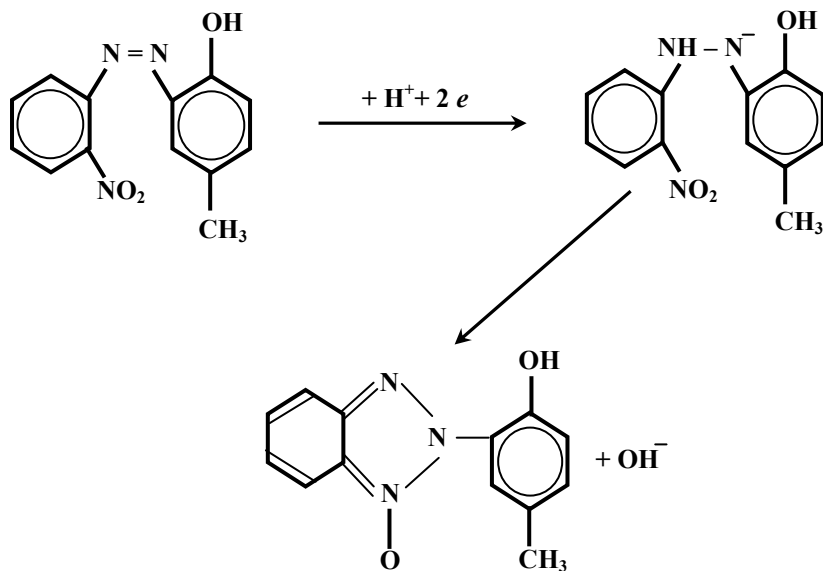


Рис. 9. Схема реакций восстановления НАБ-1 в щелочных растворах без участия интермедиата

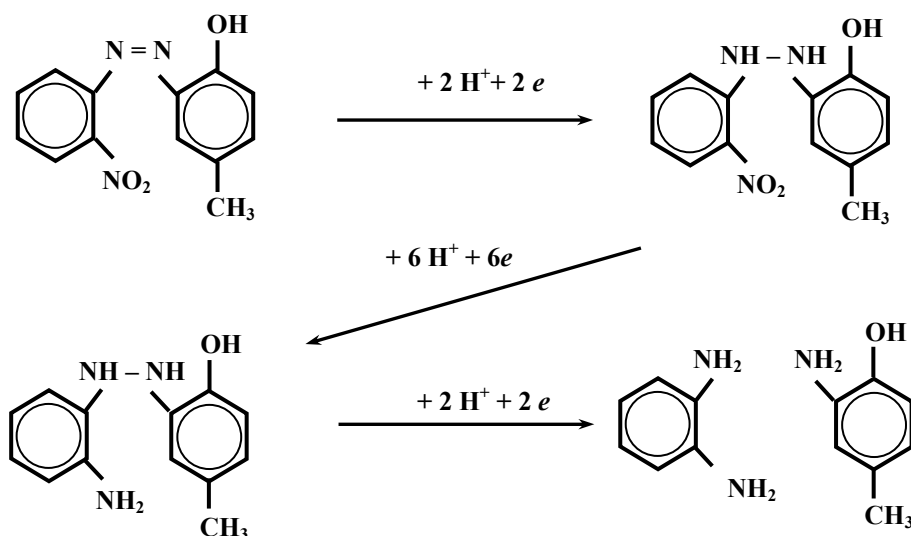


Рис. 10. Схема реакций восстановления НАБ-1 в кислых растворах

Таким образом, установлено, что введение заместителей типа аминогруппы или нафталина значительно ускоряет процесс циклизации – настолько, что восстановление нитрогруппы полностью подавляется.

С целью выяснения влияния материала электрода на характер процессов восстановления нами были сняты вольтамперограммы на вращающихся дисковых электродах из меди, олова, стеклоуглерода и амальгамированной меди. На амальгамированном медном электроде НАБ-1 ведет себя так же, как и на РКЭ: на вольтамперограммах наблюдаются волны, отвечающие восстановлению азогруппы, нитрогруппы, N-оксида беназола П и беназола П. На стеклоуглероде наблюдаются волны, отвечающие восстановлению азогруппы, нитрогруппы и N-оксида беназола П. Волна восстановления беназола П сливается с током фона. На медном электроде НАБ-1 дает три волны. Первая из них отвечает восстановлению азогруппы, вторая – нитрогруппы и третья – N-оксида беназола П. Волна восстановления беназола П, как и на стеклоуглероде, сливается с фоном. Вольтамперограммы НАБ-1 на олове имеют пик при потенциале $-1,12$ В. Этот пик, по-видимому, связан с восстановлением химических соединений олова, образовавшихся при взаимодействии олова с NaOH, KOH или LiOH. Согласно диаграмме Пурбе, ими могут быть станнаты, стannиты и гидроксиды олова. Препаративный электролиз на всех изученных электродных материалах (медь, ртуть, олово, цинк, никель, сталь, латунь, стеклоуглерод) при потенциалах, отвечающих предельным токам первой и второй волн, приводит к N-оксиду беназола П; третьей волны – беназолу П. Образование этих продуктов подтверждается данными тонкослойной хроматографии и полярографии. Наши данные согласуются с результатами Элбса и Кейпера по препаративному синтезу некоторых бензотриазолов на никеле [1–4]. Таким образом, на всех изученных металлах возможно получение бензотриазолов и их N-оксидов.

N-оксиды 2-(2'-X-4'-Z-5'-Y-фенил)бензотриазолов (ОБТ) являются промежуточными веществами в синтезе бензотриазолов, поэтому исследование их электрохимического поведения имеет важное значение. Нами изучено вольтамперное поведение N-оксида 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола (ОБТ-1), N-оксида 2-(4'-гидроксифенил)бензотриазола (ОБТ-2) и N-оксида 2-(2'-метокси-5'-ме-

тилфенил)бензотриазола (ОБТ-3). ОБТ-1 и ОБТ-2 дают диффузионную волну с потенциалом полуволны $-1,2$ В. Кулонометрическими измерениями при потенциалах этой волны установлено число электронов, принимающих участие в электродной реакции: $n = 2$. Препаративный синтез при потенциалах этой волны приводит к образованию с количественным выходом соответствующего бензотриазола (БТ). В водно-спиртовых растворах при определенных условиях наблюдается предволна. Ее высота зависит от природы катиона фона, тогда как замена аниона хлора на анионы брома или йода не оказывает влияния на вид вольтамперограмм. В присутствии бромидов тетрабутиламмония предволна в исследованном интервале его концентраций не наблюдается. Увеличение доли спирта в растворе приводит к уменьшению высоты предволны. Такое же влияние оказывает и увеличение рН. Рост ионной силы раствора сопровождается увеличением высоты предволны. Изменение положения гидроксогруппы с 2' на 4' вызывает появление предволны при больших значениях ионной силы раствора. Температурный коэффициент предволны равен $5,7\%$ / К. Независимость высоты предволны от числа оборотов ВДЭ и высоты ртутного столба над РКЭ указывает на ее кинетическую природу. В препаративных синтезах при потенциалах предволны также образуется соответствующий бензотриазол.

Высота волны с потенциалом полуволны $-1,2$ В зависит от соотношения спирта и воды в растворе. С ростом доли спирта в растворе высота волны уменьшается, что мы связываем с изменением коэффициентов диффузии N-оксида бензазола П. Следующая волна отвечает восстановлению бензазола П. Ее высота линейно растет с увеличением концентрации, но в данных условиях не зависит от числа оборотов ВДЭ и высоты ртутного столба. Температурный коэффициент равен $5,7\%$ / К. Эти данные говорят о кинетической природе рассматриваемой волны. Приведенные сведения позволяют предположить, что возникновение предволны связано с восстановлением ион-дипольного ассоциата, образованного катионом фона и атомом кислорода при азоте в N-оксиде бензазола П. Это, по-видимому, аналогично известному явлению протонирования N-оксидов. Нами также замечено, что щелочные водно-спиртовые растворы N-оксида бензазола П имеют желтую окраску, а их спиртовые растворы бесцветны. Это, как известно, говорит об образовании ассоциата N-оксида бензазола П с растворителем. Замена гидроксогруппы на метоксигруппу не приводит к исчезновению предволны на вольтамперограммах ОБТ-3. ОБТ-3 также дает две волны, первая из которых имеет предволну и пик в области своего предельного тока. Ток, отвечающий минимуму в области предельного тока первой волны, подчиняется закономерностям, характерным для электродных процессов, сопровождающихся адсорбцией реагента. Увеличение концентрации спирта в ОБТ-3 приводит к подавлению предволны и сдвигу потенциала первой полуволны в отрицательную сторону. Первая волна имеет диффузионную природу. Вторая волна ОБТ-3 имеет кинетическую природу, так как ее предельный ток не зависит от высоты ртутного столба и температурный коэффициент равен $2,6\%$ / К.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что при потенциалах предволны восстанавливается ион-дипольный ассоциат, а при потенциалах первой волны – ассоциат ОБТ с этанолом.

Заключение

Полученные нами сведения об электрохимическом поведении ряда веществ [1–10] позволили установить схемы их окисления и восстановления и уточнить условия образования связей $-S-N-$, $-S-S-$ и бензотриазольного цикла.

Предложен механизм образования сульфенамидов в результате взаимодействия генерируемых на катоде анионов амина с дисульфидом (продуктом анодно-

го процесса). Показано, что бензотриазольный цикл возникает за счет циклизации аниона, образующегося после переноса на азогруппу двух электронов. Найдено, что при потенциалах второй волны 2-нитроазосоединений образуется интермедиат – продукт четырехэлектронного переноса по азо- и нитрогруппам, который восстанавливает азогруппу подходящих из глубины раствора молекул исходного 2-нитроазосоединения. Установлено, что катионы щелочных металлов, подобно протону, облегчают процесс восстановления N-оксида бензотриазола за счет образования ион-дипольного ассоциата между катионом щелочного металла и атомом кислорода при азоте бензотриазольного цикла.

На основании исследования механизма реакций, с учетом экспериментального подбора благоприятствующих условий для их реализации, разработаны электрохимические способы синтеза сульфенамидов, альтакса и бензотриазолов, сконструированы лабораторные электролизеры для синтеза сульфенамидов, альтакса и бензотриазолов и сформулированы требования к аппаратурному оформлению лабораторных установок и опытно-промышленных технологических процессов.

Список литературы

1. Килимник, А.Б. Вольтамперометрия 2-нитро-бензолморфолилсульфенамида на электродах из ртути и стеклоуглерода в диметилформамиде / А.Б. Килимник, Л.Г. Феоктистов, З.В. Тодрес // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 12. – С. 1684–1685.
2. Вольтамперометрия N-оксидов 2-(гидроксифенил)бензотриазолов / С.А. Щербаков [и др.] // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 10. – С. 1448–1451.
3. Вольтамперометрия 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола и продуктов его гидрирования / С.А. Щербаков [и др.] // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 3. – С. 400–402.
4. Килимник, А.Б. Электрохимический синтез химикатов для полимерных материалов / А.Б. Килимник, Б.Н. Горбунов, Л.Г. Феоктистов // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 4. – С. 540–545.
5. Совмещение процессов синтеза и выделения 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола в диафрагменном электролизере / Е.Я. Ситнер [и др.] // Журн. прикладной химии. – 1995. – Т. 68, № 3. – С. 523–525.
6. Использование анодного процесса при катодном синтезе бензола II – путь снижения экологической нагрузки производства / Е.Я. Ситнер [и др.] // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 10. – С. 1144–1145.
7. Малоотходные технологии органических соединений для производства полимеров на основе электрохимических реакций / Ю.М. Рапопорт [и др.] // Химическая промышленность. – 1996. – № 4 (231). – С. 19–21.
8. Килимник, А.Б. Электрохимические процессы на переменном токе / А.Б. Килимник, Е.Э. Дегтярева // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2006. – Т. 12, № 1А. – С. 92–106.
9. Дегтярева, Е.Э. Анодное окисление аниона 2-меркаптобензотриазола натрия в присутствии 5-метил-2-гексанола / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник, И.А. Анкудинова // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1268–1271.
10. Килимник, А.Б. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе : монография / А.Б. Килимник, Е.Э. Дегтярева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 116 с.

Electro-Chemical Processes in Direct and Alternating Current

A.B. Kilimnik

Department "Chemistry", TSTU

Key words and phrases: altax; benazol P; alternating current; captax; cyclogexilamin; direct current; morpholyn; sulphenamid.

Abstract: The paper studies the problems of theory and practice of electro-synthesis of substances on direct and alternating current. The processes of electro-chemical production of different organic substances using alternating and direct current are studied. The patterns of oxidization and reduction of initial and intermediary organic substances as well as the conditions for forming the links –S–N–, –S–S– and benzotriazol cycle are given.

Elektrochemische Prozesse auf dem Gleich- und Wechselstrom

Zusammenfassung: Der Artikel ist den Problemen der Theorie und der Praxis der Elektrosynthese der Stoffe auf dem Gleich- und Wechselstrom gewidmet. Es sind die Prozesse des elektrochemischen Erhaltens verschiedener organischer Stoffe mit der Nutzung des Wechsel- und Gleichstroms betrachtet. Es sind die Schemen der Oxydierung und der Wiederherstellung der Ausgangs- und Zwischenorganischstoffe, sowie die Bedingungen der Bildung der Beziehungen –S–N–, –S–S– und des benzolazimiden Zyklus angeführt.

Processus électrochimiques sur le courant continu et alternatif

Résumé: L'article est consacré aux problèmes de la théorie et de la pratique de l'électrosynthèse des substances sur le courant continu et alternatif. Sont examinés les processus de l'obtention de différentes substances organiques avec l'utilisation du courant continu et alternatif. Sont cités les schémas de l'oxydation et de la régénération des substances organiques initiales et intermédiaires ainsi que les conditions de la formation des liens –S–N–, –S–S– et du cycle benzotriazol.
