

СХЕМА ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА 2,2'-ДИБЕНЗТИАЗОЛИЛДИСУЛЬФИДА С УЧАСТИЕМ ИОН-ДИПОЛЬНОГО АССОЦИАТА

Е.С. Бакунин, А.Б. Килимник

*Кафедра «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»;
chemistry@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: 2-меркаптобензтиазол; 2,2'-дибензтиазолил-дисульфид; ион-дипольный ассоциат; переменный ток; частота; электродный процесс.

Аннотация: На основании данных препаративного синтеза на переменном токе различной частоты установлены молярная масса (427,55) и структура ион-дипольного ассоциата, содержащего два аниона 2-меркаптобензтиазола и гидратированный катион натрия, удерживаемые вместе водородными связями по атомам азота бензтиазольных циклов и серы тиольных групп. Предложена схема электрохимического синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида, соответствующая результатам исследований анодного процесса методами циклической вольтамперометрии с треугольной разверткой потенциала и на синусоидальном переменном токе различной частоты.

Введение

Анодное окисление аниона 2-меркаптобензтиазола до 2,2'-дибензтиазолил-дисульфида на постоянном и переменном токах с частотой 50 Гц в водно-щелочной среде и с добавкой в нее алифатических спиртов рассматривалось в ряде публикаций [1–5]. Согласно [1–3], схема анодного процесса включает стадию разряда 2-меркаптобензтиазолатных анионов с образованием радикалов и их последующей димеризацией. В работах [4, 5] приведена схема процесса со стадией диффузии 2-меркаптобензтиазолатных анионов через слой адсорбированных молекул алифатических спиртов. Кроме того, в работах [2–5] указано на наличие стадии адсорбции анионов реагента и десорбции продукта анодного процесса.

В работе [6] приведены данные исследования зависимостей выхода по току и удельного расхода электроэнергии в препаративном синтезе 2,2'-дибензтиазолил-дисульфида от частоты переменного синусоидального тока. Полученная зависимость имеет максимум выхода по току и минимум удельной затраты электроэнергии при частоте 110 Гц. Этот результат объяснен с учетом представлений, развитых в статье [7], возможным разрядом колеблющегося на резонансной частоте в двойном электрическом слое ион-дипольного ассоциата.

Данная работа посвящена установлению состава и структуры ион-дипольного ассоциата, схемы процесса синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида с его

участием и учетом полученных ранее данных циклической вольтамперометрии с треугольной разверткой потенциала и на синусоидальном переменном токе различной частоты [8].

Относительная молекулярная масса и структура ион-дипольного ассоциата

Для установления относительной молекулярной массы колеблющегося в двойном электрическом слое на резонансной частоте иона используется формула, связывающая резонансную частоту переменного тока с относительной атомной массой и зарядом катиона электроосаждаемого металла [7] применительно к разряду (ионизации) ионов (молекул) органических веществ, имеющая вид [3]

$$M = K/(nf), \quad (1)$$

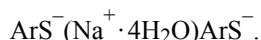
где M – относительная молекулярная масса окисляемого или восстанавливаемого иона органического вещества; K – предельная резонансная частота разряда (ионизации), $K = 95\,519$ Гц; f – резонансная частота переменного тока, Гц; n – число электронов, участвующих в стадии разряда (ионизации).

Подставив в формулу (1) число электронов, принимающих участие в анодном процессе, и рассчитанное по аппроксимационному уравнению [6] значение частоты переменного тока (110,3 Гц), при которой наблюдается максимальный выход по току 2,2'-дибензтиазолилдисульфида, получим величину относительной молекулярной массы колеблющегося на резонансной частоте иона органического вещества, равную 433. Такой массой не обладает ни один из имеющихся в водно-щелочном растворе 2-меркаптобензтиазола ионов: гидратированный катион натрия и анион 2-меркаптобензтиазола. Следовательно, колеблется на резонансной частоте частица, состоящая из нескольких ионов.

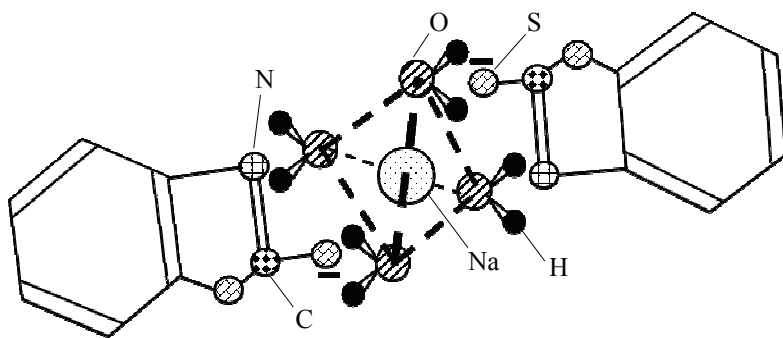
Согласно модели образования гидратированных ионов Эли и Эванса, гидратированный катион натрия представляет собой заряженный объемно-центрированный тетраэдр, состоящий из четырех молекул воды и катиона натрия [9, с. 24].

В согласии с представлениями В. К. Семченко и Н. Бьеррума о том, что при сближении противоположно заряженных ионов на такие расстояния, на которых энергия электростатического притяжения ионов оказывается больше энергии их теплового движения, фактически образуется новая частица: ионная пара, ионный тройник или (при участии полярных молекул растворителя) ион-дипольный ассоциат [9], а также с теорией сольватации Эли и Эванса, полагаем, что в водно-щелочном растворе 2-меркаптобензтиазола существует ион-дипольный ассоциат, состоящий из двух анионов 2-меркаптобензтиазола и одного гидратированного катиона натрия, удерживаемые вместе водородными связями по атомам азота бензтиазольных циклов и серы тиольных групп.

Таким образом, обнаруженный ион-дипольный ассоциат относится к типу $A^-(C^+ \cdot aq)A^-$ и имеет формулу

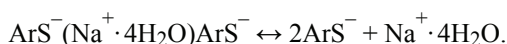


Относительная молекулярная масса данного ассоциата составляет 427,55, что с погрешностью в 1,27 % совпадает с рассчитанным по уравнению (1) значением.



Ион-дипольный ассоциат

В водном растворе рассматриваемого ион-дипольного ассоциата существует динамическое равновесие между процессами его диссоциации и ассоциации



Предполагаемая структура ион-дипольного ассоциата изображена на рисунке.

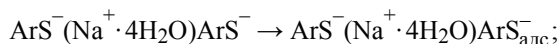
Схема электрохимического синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида

Увеличение выхода по току 2,2'-дибензтиазолилдисульфида на 15,9 % при проведении синтеза на частоте 110 Гц (по сравнению с данными полученными на частоте 50 Гц), по-видимому, свидетельствует о том, что на резонансной частоте сдвигается динамическое равновесие между процессами диссоциации и ассоциации ион-дипольного ассоциата в сторону диссоциации за счет ослабления связей молекул воды с атомами азота бензтиазольных циклов и серы тиольных групп. При этом облегчается стадия образования 2,2'-дибензтиазолилдисульфида за счет окисления адсорбированных анионов 2-меркаптобензтиазола, а доля электрического тока, расходуемая на реакцию разряда ионов гидроксила, снижается, что находится в соответствии с [6].

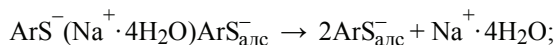
С учетом данных препаративного синтеза на различных частотах синусоидального переменного тока, свидетельствующих о том, что в водно-щелочном растворе натриевой соли 2-меркаптобензтиазола образуется ион-дипольный ассоциат [6] и результатов циклической вольтамперометрии [8] при различных диапазонах и скоростях развертки потенциала, показавших наличие адсорбции реагента на предволне, адсорбции продукта на волне и десорбции реагента и продукта на обратном ходе ЦВА, предложена следующая схема электрохимического синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида:

1) массоперенос ион-дипольного ассоциата $\text{ArS}^{-}(\text{Na}^{+} \cdot 4\text{H}_2\text{O})\text{ArS}^{-}$ к поверхности электрода в анодном полупериоде тока;

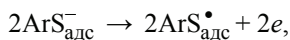
2) адсорбция ион-дипольного ассоциата $\text{ArS}^{-}(\text{Na}^{+} \cdot 4\text{H}_2\text{O})\text{ArS}^{-}$ на поверхности электрода в анодном полупериоде тока



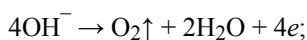
3) диссоциация адсорбированного ион-дипольного ассоциата



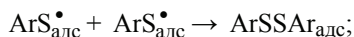
4) разряд адсорбированных анионов с образованием радикалов $\text{ArS}_{\text{адс}}^{\bullet}$ с одновременным отводом от поверхности электрода гидратированных катионов натрия



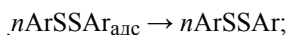
и окислением гидроксидных анионов с выделением кислорода



5) димеризация адсорбированных радикалов $\text{ArS}_{\text{адс}}^{\bullet}$

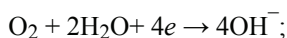


6) десорбция в катодном полупериоде тока адсорбированных молекул $\text{ArSSAr}_{\text{адс}}$ с образованием твердой фазы водной суспензии

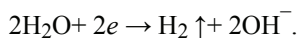


7) десорбция в катодном полупериоде тока адсорбированного ион-дипольного ассоциата.

8) восстановление кислорода в щелочной среде



9) восстановление воды в щелочной среде



Заключение

Таким образом, проведенные экспериментальные и теоретические исследования позволили уточнить предложенную ранее схему электродного процесса синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида. Полученные результаты расширяют имеющиеся теоретические представления о связи частоты переменного синусоидального тока с эффективностью протекания процессов получения неорганических веществ на переменном токе, впервые доказывая наличие указанной связи в электросинтезе органических соединений на примере синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Килимник, А.Б. Синтез органических дисульфидов / А.Б. Килимник, Е.С. Бакунин // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 4. – С. 1007–1021.
2. 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.
3. Дегтярева, Е.Э. Электрохимический синтез органических веществ на переменном токе / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник // Новости электрохимии органических соединений 2010 : XVII совещание по электрохимии органических соединений с международным участием : тез. докл. / ред. кол. В.П. Гультия, А.Б. Килимник, А.Г. Кривенко. – Тамбов, 2010. – С. 72–73.

4. Дегтярева, Е.Э. Анодное окисление аниона 2-меркаптобензтиазолат натрия в присутствии 5-метил-2-гексанола / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник, И.А. Анкудимова // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1268–1271.

5. 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.

6. Бакунин, Е.С. Влияние частоты переменного тока на технологические характеристики процесса электрохимического синтеза альтакса / Е.С. Бакунин, А.Б. Килимник, А.А. Ивлиев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 644–649.

7. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока / А.И. Диденко [и др.] // Интенсификация электрохимических процессов / под ред. А.П. Томилова. – М., 1988. – С. 192–193.

8. Бакунин, Е.С. Исследование электрохимического поведения 2-меркаптобензтиазолатного аниона методом циклической вольтамперометрии / Е.С. Бакунин, А.Б. Килимник // Инновации в науке : материалы XIX междунар. заоч. науч.-практ. конф. / СибАК. – Новосибирск, 2013. – С. 25–30.

9. Дамаскин, Б.Б. Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий – М. : Высшая школа, 1978 – 239 с.

The Scheme of Electrode Synthesis Process 2,2'-Dibenzthiazolildisulfide Involving Ion-Dipole Associate

E.S. Bakunin, A.B. Kilimnik

*Department "Chemistry and Chemical Technology", TSTU;
chemistry@nnn.tstu.ru*

Key words and phrases: alternative current; electrode process; frequency; ion-dipole associate; 2-mercaptobenzthiazole; 2,2'-dibenzthiazolildisulfide.

Abstract: On the basis of preparative synthesis data on the alternative current with different frequency were calculated the molar mass (427.55) and the structure of ion-dipole associate, including two 2-mercaptobenzthiazole anions and hydrated sodium cation held together by hydrogen bonds at the nitrogen atoms of benzthiazole cycles and sulfur of thiol groups. The scheme of 2,2'-dibenzthiazolildisulfide electrochemical synthesis was proposed; it corresponds to the results of anodic process studies by cyclic voltammetry with triangular potential sweep and on the alternative current with different frequency.

Schema des Elektrodenprozesses der Synthese des 2,2'-Dibenzthiazoliddisulfides mit der Teilnahme des iondipolnischen Assoziates

Zusammenfassung: Aufgrund der Daten der preparativen Synthese auf dem Wechselstrom verschiedener Frequenz sind die Molarmasse (427,55) und die Struktur des iondipolnischen Assoziates, das zwei Anionen des 2-Mercaptobenzthiazoles

und die hydratierten Kation des Natriums festgehalten zusammen von den Wasserstoffbeziehungen auf den Atomen des Stickstoffes der benzthizolen Zyklen und des Schwefels der Thiolgruppen enthält, bestimmt. Es ist das Schema der elektrochemischen Synthese des 2,2'-Dibenzthiasolidisulfides, das den Ergebnissen der Forschungen des Anodenprozesses von den Methoden der zyklischen Voltamperometrie mit der dreieckigen Abtastung des Potentials und auf dem sinusförmigen Wechselstrom verschiedener Frequenz entspricht, angeboten.

Schéma du processus d'électrode de la synthèse de 2,2'- dibenzothiazoldisulfide avec la participation de l'associe ion-dipolaire

Résumé: A la base de données de la synthèse préparative sur un courant alternatif de différente fréquence sont établies la masse modulaire (427,55) et la structure de l'associe ion-dipolaire contenant deux anions de 2-mercaptobenzthiazole et un cation hydraté de sodium retenus ensemble par des liens d'hydrogène par les atomes d'azote des cycles benzthiazoles et du soufre des groupes de thiol. Est proposé le schéma de la synthèse électrochimique de 2,2'- dibenzothiazoldisulfide correspondant aux résultats des études du processus d'anode par les méthodes de voltammétrie cyclique avec un élargisseur triangulaire du potentiel et sur un courant alternatif sinusoïdal de différente fréquence.

Авторы: *Бакунин Евгений Сергеевич* – аспирант кафедры «Химия и химические технологии»; *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техническая безопасность», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
