

Министерство образования и науки Российской Федерации
Управление образования и науки Тамбовской области
Научный совет РАН по физической химии и электрохимии
(подсекция электрохимии органических соединений)
ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
ФГБУН «Институт проблем химической физики РАН»
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

НОВОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ЭХОС – 2014)

**XVIII ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**

15 – 20 сентября 2014 г.

Тезисы докладов



Тамбов
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
2014

УДК 541.13
ББК Г57
Н76

Редакционная коллегия:

доктор химических наук, профессор *А. Б. Килимник*,
доктор химических наук, профессор *В. П. Гультей*,
доктор физико-математических наук, профессор *А. Г. Кривенко*

Н76 Новости электрохимии органических соединений (ЭХОС – 2014) : тез. докл. XVIII Всероссийского совещания с международным участием / ред. кол. : А. Б. Килимник, В. П. Гультей, А. Г. Кривенко. Тамбов, 15 – 20 сентября 2014 г. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – 140 с. – 200 экз. ISBN 978-5-8265-1288-3.

Представлены тезисы докладов по современным проблемам электрохимии органических соединений: механизмы прямых и непрямых электрохимических превращений органических соединений (включая использование наноматериалов); новые методы электрохимического синтеза органических веществ; электрохимическая полимеризация; прикладной электрохимический синтез органических соединений и электродиализная очистка воды.

Предназначены для ученых, инженеров, аспирантов, магистрантов и студентов, специализирующихся в области электрохимии органических соединений.

УДК 541.13
ББК Г57

*Сборник подготовлен по материалам, представленным
в электронном варианте, и сохраняет авторскую редакцию*

ISBN 978-5-8265-1288-3

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2014

**1. МЕХАНИЗМЫ
ПРЯМЫХ И НЕПРЯМЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
(ВКЛЮЧАЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
НАНОМАТЕРИАЛОВ)**

1.1. ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 541.138

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ Ni(II)

Т. В. Магдесиева

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Россия, г. Москва, tvn@org.chem.msu.ru

Использование электрохимического переноса электрона позволяет существенно расширить возможности синтетической органической химии. Электрон можно рассматривать как достаточно дешевый и доступный реагент, реакционную способность которого можно менять в широких пределах путем изменения движущей силы процесса – установки нужного значения потенциала.

Электрохимическая реакция – это процесс окисления или восстановления, протекающий в специфических гетерогенных условиях на границе раздела фаз электрод-раствор. Вследствие этого стереохимический аспект электрохимических превращений имеет свои уникальные особенности. В общем случае стереоконтроль электрохимических реакций определяется большим количеством факторов, поэтому часто бывает трудно предсказать стереохимический результат такого превращения. Кроме того, влияние различных факторов часто бывает противоположным, в результате чего многие электрохимические реакции обладают низкой стереоселективностью.

Асимметрический синтез является чрезвычайно важной областью органической химии. Однако методы создания новых хиральных центров в условиях электросинтеза до настоящего времени разработаны не так хорошо, как для гомогенных химических, а также ряда каталитических и ферментативных реакций, хотя с момента первой публикации в этой области в 1967 г.¹ было предложено достаточно много подходов.

Среди основных способов наведения хиральности в электрохимических реакциях следует перечислить модификацию поверхности электрода хиральными покрытиями, а также использование хиральных растворителей или хиральных солей в качестве фонового электролита². Однако степень наведения в большинстве случаев оказывается невысока.

С этой точки зрения весьма перспективным может оказаться сочетание широких возможностей электрохимической активации реагента и способов стереоконтроля гомогенных химических реакций в растворе. Этот подход может быть реализован, например, в том случае, когда реакция протекает в координационной сфере металлокомплекса с хиральным лигандным окружением. Активация с помощью электрохимического переноса электрона (окислительная или восстановительная) позволяет направленно повышать реакционную способность комплекса по отношению к различным типам химических превращений, а наличие хирального центра в непосредственной близости от места функционализации может обеспечить ее строго определенную стереонаправленность.

Химические превращения, протекающие в координационной сфере хиральных металлокомплексов, известны и эффективно используются в стереоселективном синтезе. Однако, насколько нам известно, до настоящего времени в литературе не было примеров направленной электрохимической активации устойчивых хиральных комплексов для осуществления последующих стерео-контролируемых химических реакций в их координационной сфере.

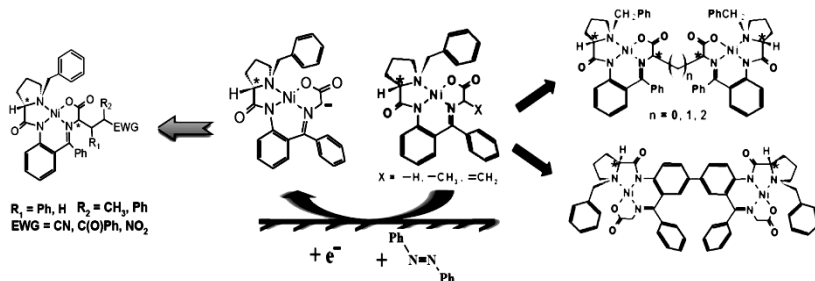
В докладе подробно рассмотрены реакции, протекающие в координационной сфере трех комплексов Ni(II) с лигандами на основе хирального основания Шиффа, образованного (S)-2N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном ((S)-BPB) и тремя различными аминокислотами: глицином, аланином и дегидроаланином (схема 1) под действием электрохимической активации. Рассмотрены различные типы превращений, протекающих как при окислительной, так и при восстановительной активации исходных комплексов, а также при их *in situ* взаимодействии с электрохимически генерированным основанием. Указанные реакции позволяют получить новые хиральные биядерные комплексы Ni(II), а также модифицировать аминокислотный фрагмент лигандного окружения комплексов. Меняя условия реакции, можно управлять региоселективностью димеризации: сдвигание в координационной сфере металла может селективно протекать или по α -глициновому центру, или по пара-положению бензофенонового фрагмента. Поскольку исследуемые комплексы Ni(II) легко разрушаются при действии HCl в метаноле, рассматриваемые превращения являются удобным препаративным методом синтеза энантиомерно чистых оптически активных производных аминокислот, которые представляют большой практический интерес.

Результаты электросинтетических исследований обсуждаются в контексте данных квантовохимических расчетов формы и энергии

граничных орбиталей исходных комплексов Ni(II) (глицинового, аланинового и дегидроаланинового), а также результатов сравнительного изучения их электрохимического поведения. Данная информация позволяет определить места локализации электронных изменений при редокс-переходах и направленно выбирать наиболее эффективный способ проведения электрохимически активируемой реакции.

Ранее³ было показано, что введение аминокислоты в координационную сферу Ni(II) приводит к повышению кислотности α -протонов и позволяет вводить образующиеся анионы в реакции C-алкилирования и конденсации различного типа. В рамках настоящего исследования некоторые из этих реакций проведены под действием электрохимически генерированного основания (анион-радикала азобензола), с целью сопоставления стереохимического результата указанных превращений при химическом и электрохимическом депротонировании. Показано, что важным преимуществом использования электрогенерированного основания является возможность осуществления многостадийных *one-pot* превращений, что позволяет существенно расширить синтетический потенциал указанных реакций.

Схема 1:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекта № 14-03-00505.

¹ Gaurley R. N., Grimshaw J., Millar P. G. // Chem. Commun. 1967. P. 1278–1279.

² Nonaka T., Fuchigami T. Organic Electrochemistry, 4-th ed. (ed. by H. Lund and O. Hammeric). New York: Marcel Dekker, Inc. 2001. P. 1051 – 1102.

³ Sorochinsky A. E., Acena J. L., Moriwaki H. et al. Amino Acids. 2013. P. 45, 691 – 718.

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРУЕМЫХ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА РЕАКЦИЙ РАЗРЫВА СВЯЗИ В ОН-КИСЛОТАХ

**А. С. Мендкович, М. А. Сыроешкин,
М. Н. Элинсон, В. П. Гультай, А. И. Русаков ***

ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»

Россия, г. Москва, asm@free.net

* ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный университет

им. П. Г. Демидова»

Россия, г. Ярославль

Перенос электрона на разрыхляющую молекулярную орбиталь в процессе электровосстановления (ЭВ) приводит к дестабилизации связей. Как следствие, реакция диссоциации связей (1) является одной из наиболее характерных реакций анион-радикалов (АР) органических соединений. Поэтому данная реакция является объектом интенсивных исследований как экспериментальными, так и теоретическими методами¹. Поскольку одним из первичных продуктов реакции (1) является свободный радикал, восстанавливающийся при менее отрицательных потенциалах, чем деполаризатор, то общий механизм процесса обычно описывают схемой ECE:



Однако в тех случаях, когда основность и/или нуклеофильность образующихся анионов достаточно высока, следует ожидать, что их взаимодействие с молекулой деполаризатора будет сопровождаться реакциями переноса протона или нуклеофильного замещения. С целью проверки данного предположения экспериментальными (электролиз при контролируемом потенциале, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия) и теоретическими методами (численное моделирование вольтамперных кривых, неэмпирические квантовохимические расчеты) нами исследованы механизмы электровосстановления ряда ОН-кислот соединений. Выбор данного класса соединений обусловлен тем, что они, с одной стороны, обладают достаточно высокой кислотностью для того, чтобы процессы переноса протона могли играть заметную роль, а с другой, благодаря наличию легко уходящей группы, быть достаточно активны в реакциях замещения.

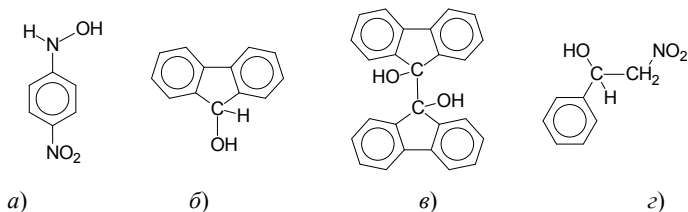
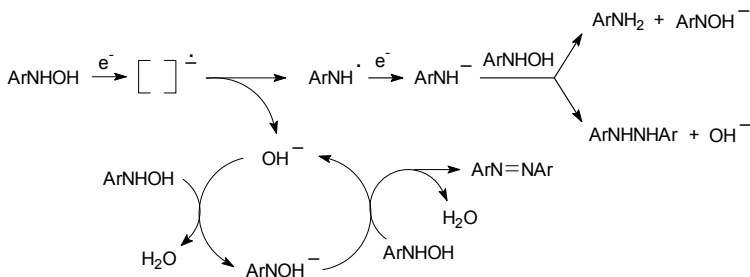


Рис. 1. Некоторые исследованные ОН-кислоты

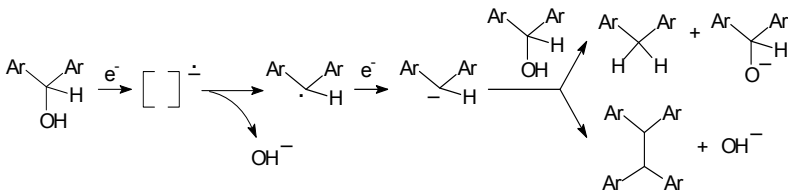
В качестве объектов исследования были выбраны гидросиламины, как важные промежуточные продукты ЭВ нитросоединений, а также вследствие их значения с точки зрения биоорганической химии, нитроспирты, как исходные соединения для получения аминспиртов и продукты реакции Анри, а также ароматические пинаконы, как представляющие интерес с точки зрения получения полимерных материалов, антифризов, лекарственных препаратов.

На примере 4-нитрофенилгидроксиламина (рис. 1, а) нами показано, что в АР производных фенилгидроксиламина происходит разрыв связи N–O. При этом общий механизм процесса ЭВ этого соединения наряду с реакциями (1) – (3) включает реакции переноса протона и нуклеофильного замещения:

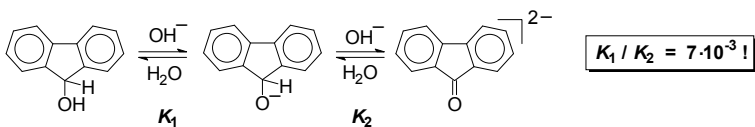


Нами определены константы скорости отдельных стадий и показано, что конкуренция двух реакций замещения сильно зависит от режима проведения электролиза. В условиях полубесконечной диффузии, т.е. в условиях электроаналитических методов, доминирует реакция образования гидразина ArNHNHAr , а в условиях принудительной конвекции (перемешивание) – образования азосоединения ArN=NAr , хотя ее константа скорости на много порядков ниже.

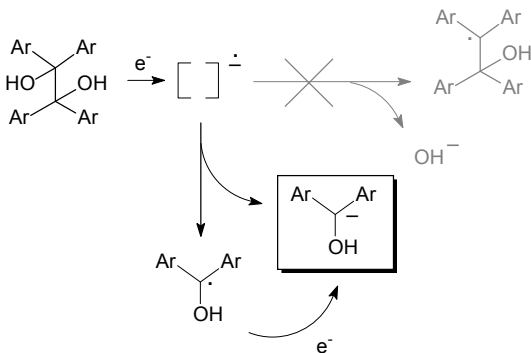
На примере флуоренола (рис. 1, б) нами показано, что в АР арилметанолов происходит разрыв связи C–O. Как и в предыдущем случае, при этом наряду с реакциями (1) – (3) протекают реакции переноса протона и нуклеофильного замещения:



При этом установлено, что образующийся гидроксид-ион взаимодействует с исходным флуоренолом с образованием в конечном итоге не его моноаниона, а продукта дальнейшего депротонирования – π^* -дианиона флуоренона. Последнее обусловлено тем, что, как показано нами ранее², из-за высокой стабильности π^* -дианиона, pK 9-флуоренола выше, чем его аниона:

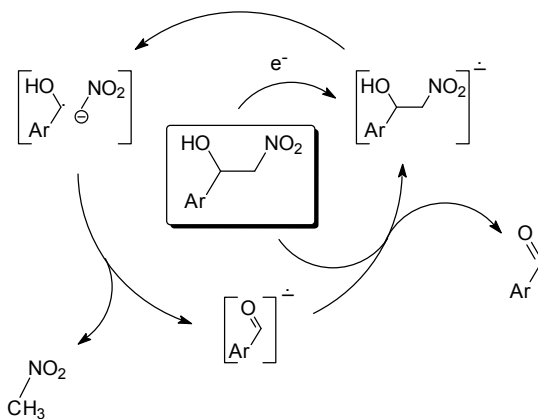


В отличие от AP флуоренола в AP флуоренпинаконе (рис. 1, в) происходит разрыв не связи С–ОН, а центральной связи С–С, что, как показывают квантовохимические расчеты, обусловлено особенностями топологии граничной МО:



При этом общий механизм процесса также не ограничивается реакциями (1) – (3). В связи с аномальной кислотностью моноаниона флуоренола он диспропорционирует с образованием флуоренола и дианиона флуоренона. Поскольку при потенциалах восстановления флуоренпинаконе восстанавливается и флуоренол, конечные продукты ЭВ флуоренпинаконе соответствуют продуктам ЭВ флуоренола.

Следует отметить, что разрыв связи C–C, а не связи C–O в пинаконах не обусловлен их симметричной структурой. В частности, разрыв C–C-связи наблюдался нами и в случаях, когда в вицинальном положении по отношению к OH-группе присутствует нитрогруппа (1-фенил-2-нитроэтанол, рис. 1, з). Особенностью этой реакции является то, что образующийся свободный радикал бензильового спирта протонирует второй продукт – анион нитрометана с образованием нитрометана и АР бензальдегида, последний восстанавливает исходное соединение:



Таким образом, инициированный переносом электрона процесс диссоциации связей в OH-кислотах не может быть описан классической схемой ECE и требует учета реакций замещения OH-группы и переноса протона, как между продуктами, так и между продуктами и исходным соединением, что в некоторых случаях приводит к образованию анион-радикалов, выступающих в качестве инициаторов циклических процессов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00034 а.

¹ Русаков А. И., Мендкович А. С., Гультай В. П., Орлов В. Ю. Структура и реакционная способность органических анион-радикалов. М.: Мир, 2005. 294 с.

² Мендкович А. С., Сыроешкин М. А., Михайлов М. Н. и др. // Известия РАН. Сер. Химическая. 2013. С. 1668.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА: ПРОГНОЗЫ И РЕАЛЬНОСТЬ

А. Г. Кривенко

Институт проблем химической физики РАН
Россия, г. Черноголовка, krivenko@icp.ac.ru

Проведен анализ современных научных публикаций, посвященных исследованию электрохимии наночастиц углерода различной природы: фуллеренов, одно- и многостенных нанотрубок, луковичных структур, графена, малослойных графеновых структур и наностенок в сравнении с базальными плоскостями и краевыми участками высокоориентированного пирографита. Выявлена определенная временная эволюция взглядов исследователей на качественные характеристики зависимости скорости электронного переноса (ЕП) на этих структурах от их морфологии. Если ранее, как правило, предполагалось тотальное ускоряющее влияние наличия функционализации интерфейса и его дефектности на скорость (ЭП), то в настоящее время большинство разделяет точку зрения о разнонаправленности такого влияния в зависимости от структуры и состава группы, ее местонахождения на поверхности электрода и природы деполяризатора. Это обусловлено прошедшим пониманием действенности электрохимических методов воздействия на наноструктурированные элементы поверхности раздела фаз, способных кардинальным образом изменять их топологию и, как следствие, весь комплекс их электрохимических характеристик. Кроме этого, стали очевидными существенные трудности при трактовке экспериментальных данных, вызываемых сложностью отделения эффектов, обусловленных собственно функциональными группами, от эффектов изменения морфологии поверхности углеродных электродов, вызванной ее функционализацией. В частности, для электродов на основе нанотрубок функционализация приводит к их гидрофильности и, как следствие, к индивидуализации, следствием которой является не только существенное увеличение поверхности электрода, но и условий диффузионного подхода реагентов, влияющих на кинетику углеродных процессов. Аналогичные эффекты возможны и для малослойных графеновых структур и других наноструктурированных углеродных электродов. В то же время в ряде работ указано на трудности однозначной интерпретации данных ЦВА таких систем применительно к функционализированным электродам в связи с возможной сменой лимитирующей кинетической стадии протекания электродных реакций

после модификации электродов. В итоге, несмотря на ставшее уже рутинным использование методов РФЭ- и ИК-спектроскопии, для идентификации и количественного определения функциональных групп, характеристики поверхности электрода полным набором методов локальной КР спектроскопии; электронной, туннельной, атомно-силовой и оптической микроскопии, обязательного сопоставления расчетных и экспериментальных ЦВА-кривых и даже внедрения нового *in situ* метода электрохимической сканирующей микроскопии полученные различными авторами результаты не только имеют качественный характер, но и зачастую даже принципиально противоречат друг другу. Ярким примером этого является нерешенность к настоящему времени фундаментального вопроса о том, где скорость ЭП больше – на базальной графеновой плоскости или на ее краевых участках.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(грант 13-03-00548).*

УДК 544.654.076.324.2

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХРОМОМ

А. П. Шевченко, Е. А. Лут, Е. И. Аксиментьева *

Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого
Украина, г. Черкассы, lutlen@ukr.net

* Львовский национальный университет им. Ивана Франко
Украина, г. Львов

Важная биологическая и промышленная роль салициловой кислоты (СК), ее широкое применение в медицине, производстве биологических препаратов, пищевых продуктов обуславливают постоянный интерес исследователей к реакциям превращения СК, особенно тех, которые сопровождаются переносом электрона в окислительно-восстановительных процессах. В то же время, токсикологическое действие значительных концентраций СК вызывает необходимость поиска методов ее определения и утилизации, как в производстве лекарственных препаратов, так и при очистке сточных вод. Удобным методом

моделирования реакций биологически активных соединений, сопровождающихся переносом электрона, является электрохимический.

Известно, что более интенсивное восстановление органических веществ на металлических электродах достигается не только за счет увеличения их геометрической поверхности, но и путем специальной ее обработки. В этом плане особенный интерес представляют наноструктурированные металлические электроды типа «кластер-глобула-поверхность», изготовленные на основе никеля. Вершины конических острых наноструктур никеля, имея небольшую работу выхода электронов, являются достаточно эффективными в процессах восстановления органических веществ, особенно, карбоксилатов. Такие металлические электроды можно изготовить методом ионно-плазменного напыления никеля на поверхность никелевой пластины, их толщина составляет $5 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$ м. Сформированные с одной стороны пластины наноразмерные элементы – конусы (рис. 1, а, б), размещены практически равномерно на всей поверхности. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полученным с помощью растрового электронного микроскопа РЕМ–100У, вершины конусов расположены параллельно друг другу и имеют одинаковую высоту. Вершины конусов не имеют дефектов в виде загибов или горизонтальных площадок, боковая поверхность конуса гладкая. Такие наноструктурированные элементы жестко закреплены на поверхности и составляют с нею единый монолит. Поверхностная концентрация элементов массива составляет 10^9 м^{-2} .

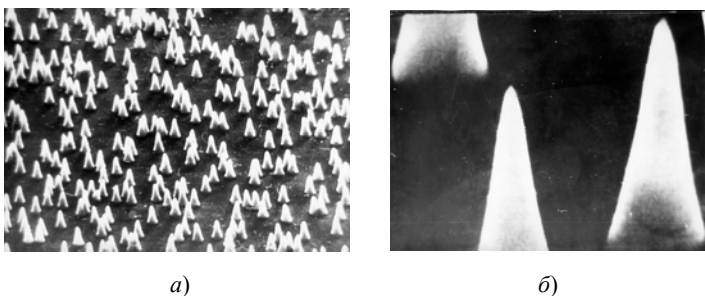


Рис. 1. СЭМ изображения наноструктурированной поверхности никелевых электродов:

- а – общий вид поверхности (электронная микрофотография ($\times 1400$));
б – отдельные конусы поверхности ($\times 14300$) с высотой и радиусом округления вершины 50 нм

В работе проводились хронопотенциметрические исследования восстановления СК в водных растворах на никелевых наноструктурах с дополнительно осажденными микроколичествами хрома. Для сравнения параллельно проводили восстановление СК в водных растворах на электролитически осажденном хроме.

На хронопотенциметрических кривых, полученных в водных растворах СК, наблюдается только одна волна как для процессов, протекающих на никелевых наноструктурах, так и на плоских электродах с дополнительно осажденным хромом, что может свидетельствовать об аналогичном механизме восстановления. Этот процесс необратим, так как кривые вытянуты в масштабе потенциалов. В интервале концентраций СК $3 \dots 6 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ при плотности тока $6,3 \cdot 10^{-4}$ А/см² для массивов острийных структур зависимость переходного времени от концентрации СК ($\tau^{1/2} - c_0$) имеет линейный характер (из расчета на видимую поверхность) и описывается уравнением $\tau^{1/2} = K_1 \cdot c_0$. Для массивов острийных структур рассчитанное значение K_1 составляет $0,56 \cdot 10^3$. Ошибка при определении концентрации СК в растворе не превышает 5%. Анализ значений константы скорости восстановления СК показал, что интенсивность разряда на наноструктурированном электроде, модифицированном хромом, выше в 1,6 раза по сравнению с гладким электродом с электроосажденным хромом.

Установленные зависимости параметров восстановления деполяризатора могут быть полезными для аналитического определения как СК, так и других органических кислот в водных растворах.

1.2. СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 544.654.2:544.651.2

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И ВИСМУТА И СТРУКТУРУ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Н. А. Ермакова, Н. Н. Лебедева

ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет»
Россия, г. Тюмень, pernacova@utmn.ru

Исследование влияния различных факторов на электроосаждение металлических покрытий из водных растворов комплексных соединений является актуальной задачей для совершенствования электрохимических технологий.

В данной работе приведены результаты изучения химических и электрохимических стадий электроосаждения медных и висмутовых покрытий из этилендиаминтетраацетатных и цитратных растворов, содержащих нормальные и протонированные комплексы меди и висмута. Исследованы протолитические равновесия и равновесия реакций комплексообразования в зависимости от pH в объеме электролита и приэлектродном слое, взаимосвязь природы преобладающих в растворе и восстанавливающихся на твердом катоде комплексных ионов, кинетика процесса электровосстановления ионов металлов. Определены выход по току, химический и фазовый состав покрытий, параметры кристаллической решетки, микронапряжения и внутренние напряжения I рода, микротвердость электроосажденных слоев. Построены диаграммы качества покрытий в зависимости от условий электроосаждения и состава цитратных и этилендиаминтетраацетатных растворов.

Показано, что на кинетику процесса электроосаждения металлов, структуру и свойства гальванопокрытий большое влияние оказывает степень протонизации комплексов с органическими лигандами. При разряде протонированных этилендиаминтетраацетатных комплексов металлов на катоде формируются плохо сцепленные с основой покрытия с высокой степенью измельчения блоков мозаики и микронапряжений, кажущийся выход по току металла выше 100%. Результаты элементного анализа на содержание углерода, азота и водорода в меди и висмуте указывают на включение в гальванопокрытия лиганда или продуктов деструкции этилендиаминтетраацетатной кислоты.

На основе анализа литературных и экспериментальных данных предложена схема электрохимических и химических стадий при электровосстановлении комплексонатов металлов. Введение органического лиганда меняет механизм электровосстановления ионов металла, и это связано не только с изменением природы разряжающихся ионов – в общей схеме процесса появляются предшествующие, последующие или параллельные химические стадии, влияющие на параметры электроосаждения и структуру формирующегося осадка.

На примере этилендиаминтетраацетатных растворов показано, что влияние лиганда проявляется в сильноокислых растворах в отсутствии комплексообразования появлением при малой поляризации предельного тока, характерного для адсорбции поверхностно-активных или малорастворимых соединений. В этой области потенциалов электровосстановление ионов висмута включает химическую реакцию диспропорционирования, электроосаждение покрытия характеризуется низким выходом по току и немонотонным влиянием перемешивания электролита на производительность процесса. В области рН образования комплексонатов висмута катодные поляризационные кривые имеют двухступенчатую форму с двумя предельными диффузионными токами. Отношение величин предельных плотностей тока определяется кислотностью раствора и строго соответствует суммарной мольной доле протонированных форм ЭДТА при данном значении рН. Катодная электрохимическая реакция имеет первый порядок по ионам металла и нулевой порядок по лиганду. В области потенциалов первого предельного тока разряжаются протонированные, в области второго – депротонированные (нормальные) комплексонаты металлов, полученные при этом гальванопокрытия значительно различаются по структуре и свойствам.

При разряде протонированных комплексонатов включение в катодные осадки неметаллических примесей связано с адсорбцией лиганда на электроде и химической деструкцией ЭДТА. Методом корреляционного анализа установлено, что элементный состав органических включений в гальванопокрытии висмута соответствует этилендиаминдиацетату. Очевидно, в процессе разряда протонированных комплексонатов висмута ЭДТА подвергается стадийному гидролизу по связи С–N с отщеплением карбоксиметиленового звена и образованием этилендиаминдиуксусной (ЭДДА) и гликолевой кислот, гликолевая кислота декарбоксилируется до метанола. Происходит трансформация комплекса висмут-ЭДТА состава 1:1 в комплекс висмут-ЭДДА состава 1:0,4. При электроосаждении меди из протонированных комплексонатов стадия трансформации лиганда отсутствует и в покрытии обнаружены включения, соответствующие по элементному составу этилендиаминтетраацетату.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ S_N^H (*An*)-ПРОЦЕССОВ. НОВЫЕ ПРИМЕРЫ АЗОЛИРОВАНИЯ И РОДАНИРОВАНИЯ АРЕНОВ И ГЕТЕРОАРЕНОВ

В. А. Кокорекин, В. Л. Сигачёва, Р. Р. Яубасарова*, В. А. Петросян

ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
Россия, г. Москва, kokorekin@yandex.ru

*Первый Московский государственный медицинский университет
им. И. М. Сеченова
Россия, г. Москва

В последние десятилетия активно развивается методология построения C–C и C–X (X = O, N, S и др.) связей на основе прямого нуклеофильного замещения водорода в аренах (S_N^H Ar)¹. Анализ процессов химического и электрохимического замещения водорода в аренах привел к выводу, что последние следует рассматривать² как универсальный тип S_N^H -реакций, обозначенный символом S_N^H (*An*), где *An* – анод. Такой процесс протекает через образование σ_N^+ аддуктов, поэтому замещаемый водород легко удаляется в виде протона. В рамках развития методологии S_N^H (*An*)-реакций ранее^{3,4} были реализованы соответствующие процессы азолирования пирролов и тиоцианирования анилинов, индолов, пирролов и азолов. В продолжение этих исследований нами осуществлены ранее не описанные: S_N^H (*An*)-процессы *кросс*-сочетания N-метилиндола и N, N'-диметиланилина с азолат-ионами различного строения; S_N^H (*An*)-процессы роданирования ароматических кетонов и N-пирролилазолов, а также S_N^H (*An*)-процессы *гомо*-сочетания 4-родано-5-аминопиразолов с образованием азосоединений.

Азолирование N-метилиндола и N, N'-диметиланилина (схема 1) вели в анодном пространстве разделенной ячейки при потенциале окисления арена. Выход целевых продуктов составил 40...75% в расчете на загруженный арен.

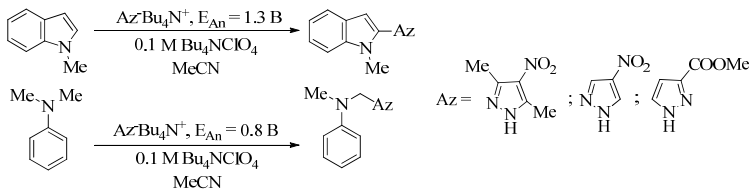


Схема 1

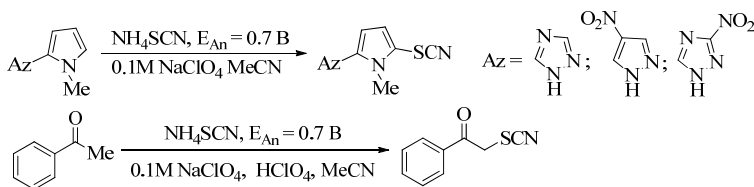


Схема 2

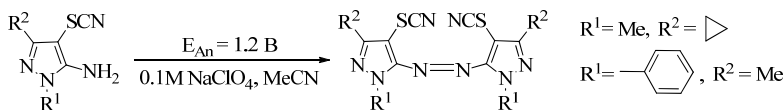


Схема 3

Роданирование ацетофенона, а также ранее синтезированных нами производных 1-метил-N-пирролилазолов^{3,4} (схема 2) проводили в неразделенной ячейке при потенциале окисления роданид-аниона (0,7 В отн. нас. к. э.). Процессы протекали региоселективно: пирролилазолы реагировали по положению 5, а ацетофенон – по Me-группе. В отсутствие HClO₄ роданирование ацетофенона протекало неэффективно. Выход целевых продуктов составил 40...50% в расчете на загруженный субстрат.

Гомо-сочетание ранее синтезированных нами 4-родано-5-амино-пиразолов^{3,4} проводили в разделенной ячейке при потенциале окисления азота. В результате с выходом 40...45% получены соответствующие азосоединения (схема 3).

Полученные соединения также оказались активны в отношении грибов *S. albicans* ATCC 43433, *S. tropicalis* 30.1.9, *S. krusei* 432M и *A. niger* 37a.

¹ Chupakhin O. N., Charushin V. N., Plas H. C. V. D. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen. New York: Academic Press, 1994.

² Petrosyan V. A. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 115.

³ Кокорекин В. А. // Актуальные проблемы электрохимии органических соединений (ЭХОС – 12): тез. докл. VII Всерос. с международным участием школы по электрохимии органических соединений (ЭХОС – 2012). Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. С. 94.

⁴ Кокорекин В. А. Развитие новых подходов к синтезу биологически активных веществ на основе реакций азидирования, тиоцианирования и азолирования: Автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук. М., 2013. 25 с.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС НА ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОФОРМ

Н. С. Комарова, А. Г. Кривенко

Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка, komarova@icp.ac.ru

Электрохимические методы воздействия на наноструктурированные элементы поверхности раздела фаз способны кардинальным образом изменять весь комплекс их электрохимических характеристик. Для наночастиц углерода пришивка или удаление функциональных групп изменяет скорость электронного переноса (ЭП) на границе электрод/раствор и, как следствие, влияет на такие электрохимические параметры как изменение потенциала между редокс-пиками, перенапряжения и токов редокс-пиков.

В представленной работе проведено сравнительное исследование ЭП редокс-систем: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-} \text{Fe}^{2+/3+})$, на электродах из исходных и электрохимически функционализированных ОСУНТ и вертикально ориентированных наностенок.

В первую очередь следует отметить, что электрохимическое декорирование функциональными группами поверхностей электрода на основе различных углеродных наночастиц осуществляли наложением потенциала окисления воды. В ходе проведения электролиза воды на электродах на основе углерода разной аллотропии наблюдался рост емкости ДЭС, который связан с увеличением площади, доступной раствору. Рассмотрен вопрос о влиянии введенных полярных групп на скорость электродных реакций. Экспериментальные результаты с $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ указывают на слабую зависимость ЭП от функционализации. Однако в системах, содержащих катион железа, на модифицированных поверхностях нанотрубок и пленках углеродных наностенок наблюдается уменьшение разности потенциалов редокс-пиков, что говорит об электрокатализе ЭП катионных железосодержащих систем на модифицированных поверхностях углерода по сравнению с исходными электродами. Такое привлекательное поведение связано, по-видимому, с образованием комплекса между ионами железа и функциональными группами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(грант 14-03-00548).*

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ФЕНАЗИН-ДИ-N-ОКСИДА
В ПРИСУТСТВИИ ИЗОПРОПАНОЛА
НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА
И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

С. И. Кулаковская, А. В. Куликов, Л. Н. Свиридова*, Е. В. Стенина*

Институт проблем химической физики РАН
Россия, г. Черноголовка, kulsi@icp.ac.ru

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Россия, г. Москва

Ранее¹ нами было установлено, что электрохимически генерируемые катион-радикалы ароматических ди-N-оксидов являются носителями активного кислорода, способного активировать С–Н связь субстрата. Методом циклической вольтамперометрии исследован механизм окисления феназин-ди-N-оксида (PheDNO $E_0 = +1,28$ В), пиперазин-ди-N-оксида (PipDNO $E_0 = +1,59$ В) и его замещенных, E_0 которых находятся в интервале потенциалов от +1,42 В до +1,53 В в присутствии ряда органических соединений (спиртов, эфиров, циклогексана). При исследовании² окисления PheDNO в метаноле и его дейтерированных производных CH_3OD и CD_3OD с использованием метода ЭПР-электролиза нами зарегистрированы ЭПР-спектры радикальных интермедиатов: в CH_3OH и CH_3OD с g -фактором 2,0023 и в CD_3OD – с g -факторами 2,0023 и 2,0036. Предполагалось, что радикальные интермедиаты являются комплексами катион-радикала PheDNO с метанолом и его дейтерированными производными. Обнаружение одного и того же интермедиата в CH_3OH и CH_3OD указывало на участие CH_3 -группы спирта в образовании интермедиата. Для объяснения результатов предложен $\text{E}_1\text{C}_1\text{E}_2\text{C}_2$ -механизм двухстадийного электродного процесса, характеризующегося каталитическим током, регистрируемым на второй электродной стадии. Предполагалось суммарное двухэлектронное каталитическое окисление органического вещества в составе комплекса с катион-радикалом ароматического-ди-N-оксида.

В представленной работе методом циклической вольтамперометрии на электродах из стеклоуглерода (СУ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) в растворах 0.1 М LiClO_4 в ацетонитриле изучен механизм окисления феназин-ди-N-оксида, как в отсутствие, так и в присутствии изопропанола. Методом измерения зависимости дифференциальной емкости двойного электрического слоя электрода (С) от потенциала (E) выполнено исследование адсорбции PheDNO из растворов 0,1 М LiClO_4 в ацетонитриле на ОСУНТ электроде.

На ОСУНТ электроде в отсутствие изопропанола обнаружено увеличение в 3 раза тока окисления PheDNO по сравнению с током окисления ферроцена (репер). Предполагаем, что этот эффект обусловлен адсорбцией PheDNO на поверхности электрода, что приводит к увеличению его поверхностной концентрации и, соответственно, к возрастанию тока окисления PheDNO. Этот вывод основывается на результате квантовохимического моделирования², согласно которому оцененная энергия адсорбции PheDNO на нанотрубке на 8,0 кДж/моль выше по сравнению с ферроценом. В соответствии с этим, при малых степенях заполнения концентрация PheDNO на поверхности будет на порядок больше, чем ферроцена. В присутствии PheDNO зафиксировано снижение в несколько раз по сравнению с фоновым электролитом емкости двойного электрического слоя ОСУНТ электрода, что является прямым доказательством адсорбции PheDNO на электроде. Проведено сопоставление данных настоящей и предшествующей³ работ о протекании электродного процесса окисления PheDNO на ОСУНТ электродах различной морфологии.

Исследовано влияние изопропанола на форму циклических вольт-амперограмм феназин-ди-N-оксида и интенсивность ЭПР-сигнала его катион-радикала. Зарегистрированы каталитические токи при окислении феназин-ди-N-оксида на ОСУНТ и СУ электродах в присутствии изопропанола. Полученные результаты объяснены предложенным ранее¹ E₁C₁E₂C₂ механизмом двухстадийного электродного процесса, характеризующегося каталитическим током, регистрируемым на второй электродной стадии. Предполагается суммарное двухэлектронное каталитическое окисление изопропанола в составе комплекса с катион-радикалом феназин-ди-N-оксида. Сделан вывод о возможности использования ОСУНТ электрода в процессах электрокаталитического окисления органических соединений в присутствии электрохимически генерируемого катион-радикала PheDNO.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ ОХНМ РАН и Президиума РАН.

¹ Кулаковская С. И., Бердников В. М., Тихонов А. Я. и др. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 48.

² Kulakovskaya S. I., Kulikov A. V., Berdnikov V. M. et al // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 4245.

³ Кулаковская С. И., Кривенко А. Г., Комарова Н. С. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 1.

СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ИНТЕРМЕДИАТОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ИСТОЧНИКОВ ТОКА

В. А. Курмаз, А. С. Коткин

Институт проблем химической физики РАН
Россия, г. Черноголовка, kurmaz@icp.ac.ru

Методами лазерной фотоэмиссии исследовано электрохимическое поведение адсорбированных на Hg-электроде интермедиатов (R_{ads}) – радикалов и анион-радикалов кислородсодержащих органических растворителей, перспективных для применения в электросинтезе, электроосаждении и источниках тока. Интермедиаты получали в результате захвата гидратированного электрона или фотоэмиссионно генерированного ОН-радикала органическим растворителем¹.

Показано, что R_{ads} восстанавливаются-окисляются путем прямого электронного переноса² (простые линейные и циклические, и сложные циклические эфиры, окса- и 1,3-диоксоциклоалканы) либо с предшествующими химическими стадиями: дегидратация (гликоли); образование «радикалов прилипания» акцептор- OH^2 с последующим быстрым их распадом (диалкилсульфоксиды) или образование метастабильного комплекса радикал – донор/акцептор протона³ (эфиры, спирты и гликоли), что ведет к заметному ускорению восстановления/окисления.

Обнаружено, что наименьшие скорости восстановления и окисления характерны для радикалов простых эфиров, а наибольшие – для спиртов и гликолей; R_{ads} сложных циклоэфиров (алкилкарбонаты, лактоны) и 1,3-диоксоциклоалканов отличаются средней активностью.

Изучено электрохимическое поведение интермедиатов этиленгликоля в водно-органических смесях, моделирующих составы для электроосаждения Bi . Сделан вывод, что снижение выхода по току в процессе может быть вызвано побочными электродными реакциями дигидроксиэтильного радикала либо его комплекса с донором протона.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(грант 13-03-01089).*

¹ Kulakovskaya S. I., Kulikov A. V., Berdnikov V. M., Ioffe N. T., Shestakov A. F. // *Electrochim. Acta*. 2002. V. 47. P. 4245.

² Кривенко А. Г., Коткин А. С., Курмаз В. А. // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 142.

³ Kurmaz V. A., Kotkin A. S., Simbirtseva G. V. // *J. Solid State Electrochem.* 2011. V. 15. P. 2119.

МЕТОД ЛАЗЕРНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВЕ Au–Ag

Р. А. Манжос, С. В. Доронин, А. Г. Кривенко

Институт проблем химической физики РАН
Россия, г. Черноголовка, rmanzhos@icp.ac.ru

Явление поверхностной сегрегации в бинарных сплавах достаточно подробно изучено на границе металл/вакуум, в частности, на примере широко распространенной модельной системы – сплава золота с серебром. Установлено, что поверхность этого сплава обогащается атомами наиболее поверхностно-активного металла – серебра. Однако аналогичных данных для границы раздела сплав/раствор крайне мало, а имеющиеся сведения зачастую противоречат друг другу.

Для получения дополнительных сведений о том, каким металлом обогащается поверхностный слой сплава золота с серебром, находящегося в растворе поверхностно-неактивного электролита (0,1 М NaF, pH ~ 5), нами использован метод наведенного лазерным излучением температурного скачка (ТС) потенциала. Ранее этот метод уже был применен нами для изучения адсорбции кислорода на серебре и золоте, и установлено, что отклик ТС различен для данных металлов. Поэтому и в случае сплава метод ТС будет информативным по отношению к состоянию поверхности. Для проверки этого предположения были проведены предварительные эксперименты на осадках серебра на золоте. При совместном использовании ТС и метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) получены неожиданные данные о специфике растворения многослойных осадков серебра. При потенциалах < 0,6 В (нас. к. э.) с поверхности электрода удаляются все слои серебра, кроме последнего, непосредственно связанного с подложкой Au. Растворение последнего монослоя Ag происходит при более анодных потенциалах (> 0,8 В). Сам метод ТС оказался чувствительным даже к домонослойным покрытиям Ag. Но в то же время сигнал ТС практически одинаков для осадков с одним и несколькими слоями серебра, что указывает на то, что присутствие даже одного монослоя серебра на Au достаточно для того, чтобы структура двойного электрического слоя была такой же, как и на электроде из чистого Ag.

Дальнейшие измерения проводили на сплавах Au–Ag с содержанием серебра 3, 10 или 20 ат. %. Предварительно электрод полировали и производили циклирование потенциала в интервале –1,2...1,35 В (10 циклов)

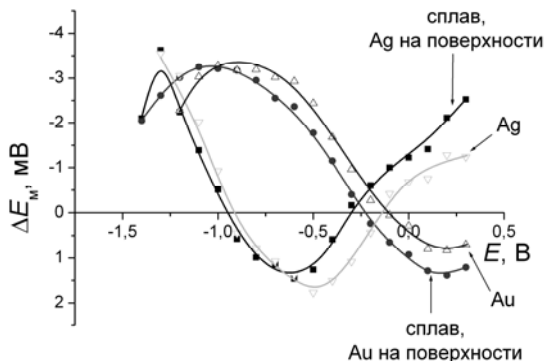


Рис. 1

для дополнительной очистки и контроля состояния поверхности. После этого проводили измерение ТС. Затем электрод поляризовали при потенциале 0 В в течение 1...20 ч, после чего опять следовало измерение ТС. Полученные зависимости величины максимального изменения потенциала ΔE_m , вызванного нагревом, от потенциала электрода E представлены на рис. 1.

Как видно, $\Delta E_m, E$ -кривые, измеренные на электроде из сплава до поляризации при 0 В, сходны с зависимостями, характерными для электрода из чистого золота, в то время как после выдерживания электрода при 0 В $\Delta E_m, E$ -кривые заметно отличаются от данных для Au, а для некоторых образцов приближаются к зависимостям, полученным на чистом серебре. Следовательно, однозначным фактом в наших условиях является обогащение поверхности электродов из сплава золота и серебра атомами Ag. При этом в случае неполного заполнения поверхности серебром отклик ТС является суммой сигналов участков поверхности, заполненной и свободной от серебра. Последнее позволяет оценить поверхностную концентрацию атомов Ag.

Удаление вышедшего на поверхность серебра можно осуществить в результате регистрации ЦВА с достаточно высоким анодным пределом развертки потенциала ($\sim 1,3$ В). Измеренная после этого $\Delta E_m, E$ -кривая близка к зависимости, характерной для чистого золота.

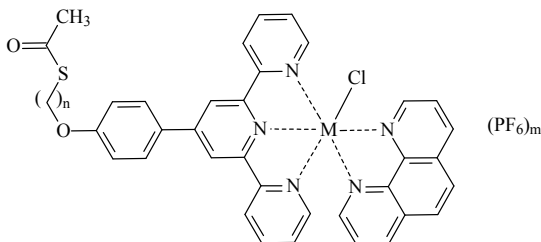
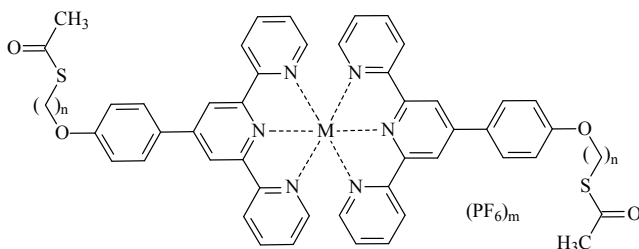
Таким образом, в результате проведенных измерений ТС однозначно установлено, что при поляризации при 0 В электродов из сплава Au–Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита поверхность электрода обогащается атомами серебра, а также обнаружено существенное различие в потенциалах удаления монослоев серебра, непосредственно связанного с подложкой Au и контактирующих с нижележащими слоями Ag.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Rh(III) И Ru(II)
С НОВЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ТЕРПИРИДИНАМИ**

**А. А. Моисеева, Е. А. Манжелей, Е. К. Белоглазкина,
А. Г. Мажуга, Н. В. Зык**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Россия, г. Москва, moiseeva@org.chem.msu.ru

Проведено исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) координационных соединений серосодержащих терпиридинов показанного на схеме ниже строения с использованием SU , Pt и Au электродов для установления редокс-свойств данных комплексов и возможности их хемосорбции на поверхности золота.



$M = Ru(II), Rh(III)$

$n = 2, 4, 6, 8, 11$

$m = 2, 3$

Первые пики окисления комплексов $Ru(II)$ и первые пики восстановления комплексов $Rh(III)$ соответствуют металл-центрированным редокс-переходам. Для комплексов $Rh(III)$ наблюдаются два пика

в области $-0,54...-0,92$ В, по-видимому, как результат двухстадийного восстановления $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II} \rightarrow Rh^I$.

После выдерживания золотого электрода в течение 12 часов в растворе ДМФА соответствующего комплекса с добавлением водного раствора NH_3 на ЦВА адсорбированных комплексов появляются дополнительные пики в катодной области при $-0,35...-1,00$ В, соответствующие восстановлению фрагмента Au-S по реакции $Au-SR + 1e \rightarrow Au^0 + RS^-$, что доказывает хемосорбцию исследованных соединений на поверхности Au с образованием тиолята золота.

УДК 541.138

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫМИ НЕКОВАЛЕНТНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАВИОЛГЕНОВЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ

Г. Р. Насыбуллина, В. В. Янилкин

ФГБУН «Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН»
Россия, г. Казань, nasybullina@iopc.ru

Управляя межмолекулярными взаимодействиями октакатионных амфифильных тетраметилвиологеновых каликс[4]резорцинов ($MVCA-C_n^{8+}$, где $n = 1, 5, 10$), электрохимическими реакциями виологеновых фрагментов мы создали ряд электропереключаемых систем.

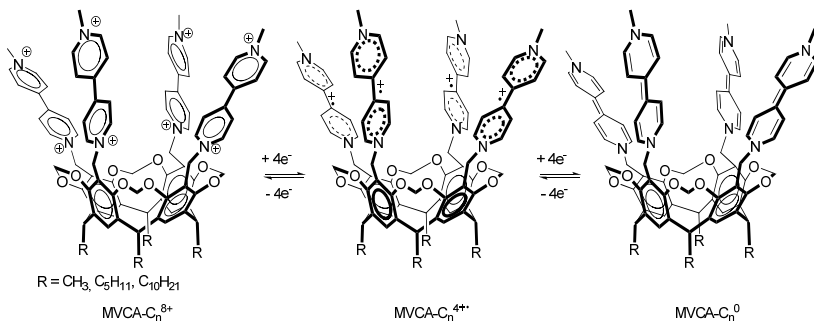
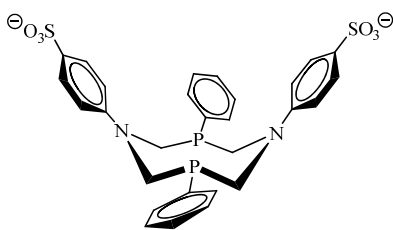


Схема 1. Обратимое двухступенчатое восстановление

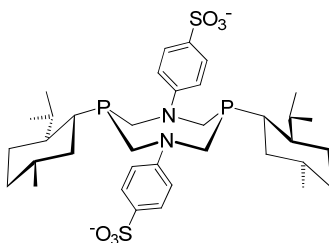
$MVCA-C_n^{8+}$ ($n = 1, 5, 10$)

В 30%-ном водном ДМСО осуществлено управление процессами ассоциации и осаждения тетравиологенового каликс[4]резорцина MVCA- C_5^{8+} электрохимическим циклом восстановления-реокисления виологеновых единиц. Восстановлением до тетра(катион-радикала) MVCA- C_5^{4+} мономерный MVCA- C_5^{8+} переводится в высокомолекулярный ассоциат (π -полимер) (MVCA- C_5^{4+}) $_n$, обратным окислением полностью возвращается исходное мономерное состояние.

Восстановлением до нейтрального состояния MVCA- C_5^0 каликсрезорцин из раствора переводится в осадок, обратным окислением снова возвращается в раствор. Для MVCA- C_n^{8+} характерно обратимое электропереключаемое связывание отрицательно заряженных субстратов. Для $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в 60% ДМСО наблюдается переключение связывание MVCA- C_5^{8+} – исходное соединение связывает с образованием супрамолекулярного 1:1 комплекса, а его восстановленные формы не связывают тетраанион.



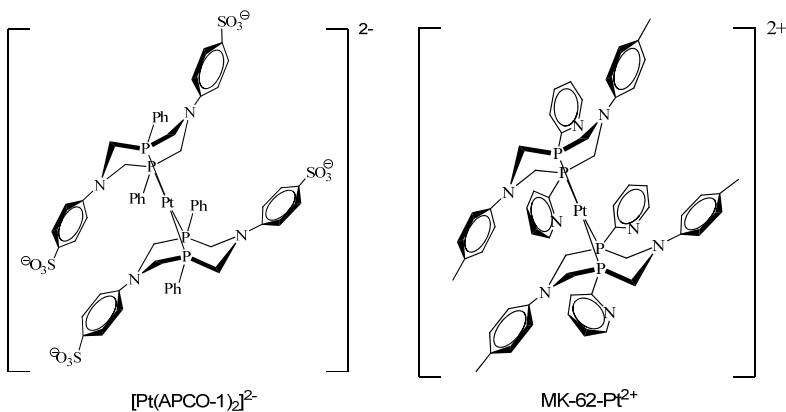
APCO-1²⁻



APCO-2²⁻

В 30%-ном при восстановлении MVCA- C_n^{8+} ($n = 5, 10$) до MVCA- C_n^{4+} осуществляется селективное переключение из связанного состояния в несвязанное одной из трех связанных частиц дианиона APCO-1²⁻ в агрегатах супрамолекулярных комплексов. В случае MVCA- C_1^{8+} супрамолекулярная система с APCO-1²⁻ превращается в систему с обратимо электропереключаемым агрегированием.

Система $MVCA-C_5^{8+}$ с другим дифосфином $APCO-2^{2-}$ в 90%-ном ДМФА представляет собой систему с электрохимически управляемой ассоциацией. Система в исходном состоянии практически полностью находится в мономерной форме, а после восстановления $MVCA-C_5^{8+}$ до $MVCA-C_5^{4+}$ переходит в ассоциат $(xAPCO-2^{2-} \cdot yMVCA-C_5^{4+})_n$. Обратным окислением система возвращается в исходное состояние.



Схожее влияние на $MVCA-C_5^{8+}$ оказывает и платиновый комплекс $APCO-1^{2-}$ состава 1:2. Он способствует ассоциации не только $MVCA-C_5^{4+}$, но и $MVCA-C_5^0$.

Катионная частица $MK-62-Pt^{2+}$ связывается полностью восстановленной формой каликсрезорцина $MVCA-C_5^0$. В 60% ДМФА было осуществлено переключение $MK-62-Pt^{2+}$ из несвязанного состояния в связанное на второй ступени восстановления $MVCA-C_5^{8+}$.

В 60% ДМФА на верхнем виологеновом ободке $MVCA-C_5^{8+}$ осуществлено обратимое переключение электронодонорной $[Fe(CN)_6]^{4-}$ частицы на электроноакцепторную ($MK-62-Pt^{2+}$).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ АМИНОКИСЛОТ

Г. С. Шаповал, И. Е. Миронюк, О. С. Кругляк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
Украина, г. Киев, echos@ukr.net, radical@list.ru

Исследования электрохимического поведения тиолсодержащих аминокислот (АК) показывают их способность к специфическим взаимодействиям с поверхностью ряда металлов, в том числе золота. При этом адсорбция тиолсодержащих АК на золоте сопровождается их самоорганизацией¹, которая играет существенную роль в изменениях конформации белковых макромолекул в биосистемах. В этой связи большое значение приобретает информация о влиянии самоорганизации на супрамолекулярные взаимодействия АК, которые, с нашей точки зрения, могут быть смоделированы *in vitro* с помощью адсорбции в физиологической среде на отрицательно заряженной поверхности.

Электрохимическое поведение тиолсодержащих АК на медном электроде изучалось в основном в области анодных потенциалов, где специфическое взаимодействие –SH групп с Cu ведет к ускорению анодного растворения меди². При отрицательных потенциалах на поверхности медного электрода тиольная группа должна играть значительную роль в процессе адсорбции, а наличие способных к латеральным взаимодействиям карбоксильной и аминогруппы создает условия для самоорганизации, и делает такую систему удобной и адекватной для исследования супрамолекулярных взаимодействий молекул АК электрохимическими методами.

В настоящей работе исследована адсорбция цистеина и ацетилцистеина в сравнении с их лишенным –SH группы аналогом α -аланином на медном катоде методом спектроскопии импеданса. Полученные изотермы адсорбции аппроксимированы уравнением Фрумкина, что позволило рассчитать величину энергий адсорбции и энергии латеральных взаимодействий (ΔG_L) в области потенциалов $-0,2 \dots -1,2$ В.

Согласно полученным данным, энергии адсорбции тиолсодержащих АК существенно превышают аналогичные энергии для α -аланина: на $5 \dots 7$ кДж/моль для цистеина и $4 \dots 13$ кДж/моль для ацетилцистеина при всех исследованных потенциалах, что подтверждает роль –SH как якорной группы. Величина энергии, характеризующей латеральные взаимодействия α -аланина, мало зависит от потенциала электрода и составляет около -8 кДж/моль. Такие же значения ΔG_L при невысоких катодных потенциалах у цистеина – близкого по строению к α -аланину

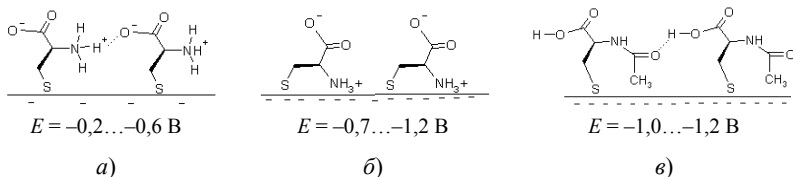


Рис. 1. Предполагаемая ориентация адсорбированных на поверхности медного электрода молекул цистеина (а, б) и ацетилцистеина (в) в зависимости от потенциала электрода и возможные латеральные взаимодействия

и имеющему, по всей видимости, те же доступные для латеральных взаимодействий функциональные группы. Однако с ростом катодного потенциала величина ΔG_L для цистеина снижается до $-3,3$ кДж/моль, что говорит о снижении количества возникающих латеральных взаимодействий, приходящихся на 1 молекулу.

Для ацетилцистеина при $E = -0,2 \dots -0,6$ В значения $\Delta G_L > 0$, и лишь при более высоких катодных потенциалах начинают преобладать силы притяжения.

Зависимость ΔG_L от потенциала электрода в случае цистеина и ацетилцистеина свидетельствует об изменениях ориентации адсорбированных молекул АК (рис. 1).

При более высоких отрицательных потенциалах часть молекул цистеина, вероятно, переориентируется положительно заряженной аминогруппой к поверхности катода (рис. 1, б), что уменьшает число водородных связей в энергии латеральных взаимодействий.

Заблокированная аминогруппа ацетилцистеина затрудняет образование водородных связей между адсорбированными молекулами. Это является причиной преобладания отталкивания в области потенциалов $E = -0,2 \dots -0,6$ В (рис. 1, в).

Таким образом, установленная зависимость энергий адсорбции и латеральных взаимодействий АК от потенциала электрода в определенной степени свидетельствует о возможности не только электрохимического исследования, но и регулирования самоорганизации молекул АК и соответствующих супрамолекулярных взаимодействий при образовании ими самоорганизованных структур.

¹ Hager G., Brolo A. G. // J. Electroanal. Chem. 2009. 625(2). P. 109 – 116.

² Matos J. B., Pereira L. P., Agostinho S. M. et al // J. Electroanal. Chem. 2004. 570. P. 91 – 94.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ α -ЛИПОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. С. Шаповал, О. С. Кругляк, Т. И. Мотронюк*, Н. В. Нестюк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины

*Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

Украина, г. Киев, echos@ukr.net, radical@list.ru

Проведены электрохимические исследования механизма реакций переноса электрона с участием активных форм кислорода и α -липовой кислоты. Это позволило уточнить представления о ее антиоксидантной активности.

α -липовая кислота является одним из эффективных эндогенных антиоксидантов, защищающих жизненно важные системы организма от разрушающего действия активных форм кислорода, таких как перекись водорода и гидроксильные радикалы^{1,2,3}. С нашей точки зрения, судить о механизме redox-реакций α -липовой кислоты и ее сравнительной антиоксидантной активности *in vitro* можно в условиях, моделирующих «кислородный стресс» организма, на основании изучения реакций непрямого электрохимического окисления этого соединения с помощью АФК, при образовании последних на поверхности катода в водной среде⁴.

Представление о механизме непрямого электрохимического окисления α -липовой кислоты с помощью АФК можно получить по изменениям в ее присутствии в морфологии и количественных показателях вольтамперной кривой восстановления кислорода на медном катоде (рис. 1, а), а о восстановительных процессах – по электрохимическому восстановлению окисленной формы α -липовой кислоты на платиновом катоде (рис. 1, б, в).

Добавка этой кислоты в водный раствор NaCl, содержащий кислород, приводит к пропорциональному концентрации последней снижению предельного тока волны гидроксильных радикалов при $E = -0,2$ В, перекиси водорода при $E = -1,1$ В, а также катодному сдвигу ее потенциала (рис. 1, а). Пик восстановления самого молекулярного кислорода ($E = -0,6$ В) незначительно снижается, а потенциал пика сдвигается в катодную область. Таким образом, механизм антиоксидантной активности α -липовой кислоты включает антирадикальную и антиокислительную составляющую.

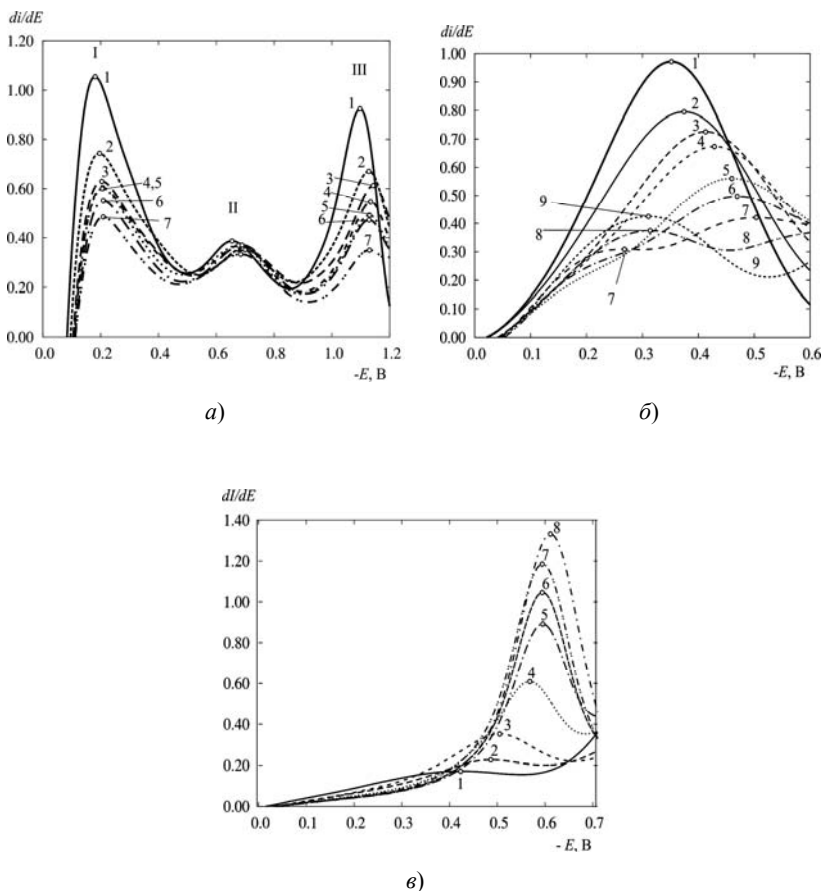


Рис. 1. Дифференциальные вольтамперограммы восстановления кислорода на фоне 0,1 М раствора NaCl в воде (I)

при различных концентрациях α -липовой кислоты ($\times 10^{-3}$ М):

- a* – на медном катоде: 2 – 0,098; 3 – 0,19; 4 – 0,37; 5 – 0,54; 6 – 0,69; 7 – 0,83;
b – на платиновом катоде в присутствии кислорода: 2 – 0,098; 3 – 0,19; 4 – 0,28;
 5 – 0,37; 6 – 0,45; 7 – 0,54; 8 – 0,69; 9 – 0,83; *в* – на платиновом катоде
 в атмосфере аргона: 2 – 0,19; 3 – 0,28; 4 – 0,37; 5 – 0,45; 6 – 0,53; 7 – 0,61; 8 – 0,69

Исследование процесса электрохимического восстановления α -липовой кислоты на платиновом катоде позволили установить следующее. Ее добавление в насыщенный кислородом раствор фона приводит к снижению предельного тока волны молекулярного кислорода

за счет взаимодействия его АФК с α -липоевой кислотой и к появлению при потенциале $E = -0,28$ В волны продукта этого взаимодействия, предельный ток и потенциал которого растет с увеличением концентрации α -липоевой кислоты (рис. 1, б). На фоне обескислороженного водного раствора 0,1 М NaCl α -липоевая кислота восстанавливается потенциале $E = -0,48$ В, давая в импульсном режиме одну, пропорциональную ее концентрации, волну, катодно сдвигающуюся с увеличением концентрации деполаризатора (рис. 1, в), что свидетельствует о полной необратимости процесса восстановления.

С нашей точки зрения, на платиновом катоде происходит одноэлектронное восстановление α -липоевой кислоты, которое может сопровождаться не только быстрой химической стадией димеризации продуктов восстановления, но и иницированием реакции полимеризации α -липоевой кислоты. Это является причиной полной необратимости процесса ее электрохимического восстановления.

Проведенные исследования окислительно-восстановительных реакций α -липоевой кислоты *in vitro* позволили уточнить на молекулярном уровне и расширить представления о механизме ее антирадикального и антиокислительного действия.

¹ Мецлер Д. Биохимия. М.: Мир, 1980. Т. 2. 606 с.

² Krishnan C. V., Garnett M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2011. P. 3607.

³ Patel M. S., Packer L. Lipoic Acid: Energy Production, Antioxidant Activity and Health Effects. New York: CRC Press, 2008. 556 p.

⁴ Шаповал Г. С., Кругляк О. С. // Журнал общей химии. 2011. Т. 81. С. 1092.

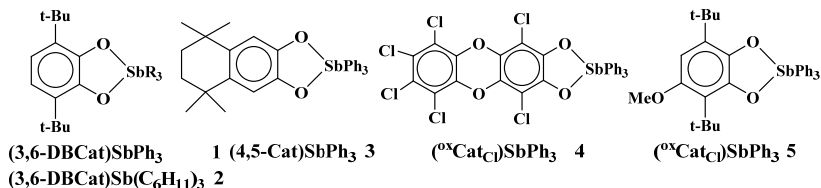
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАТЕХОЛАТОВ СУРЬМЫ(V) В ПРИСУТСТВИИ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

**И. В. Смолянинов, А. И. Поддельский*,
С. А. Смолянинова, Н. Т. Берберова**

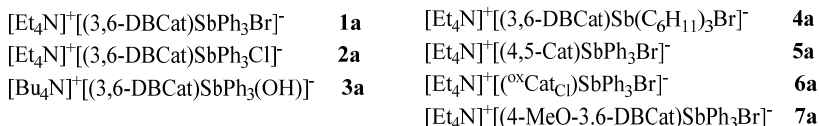
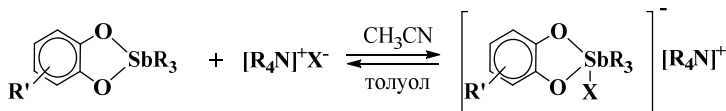
ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»
Россия, г. Астрахань, ivsmolyaninov@gmail.com

*ФГБНУ «Институт металлорганической химии РАН им. Г. А. Разуваева»
Россия, г. Нижний Новгород, airp@iomc.ras.ru

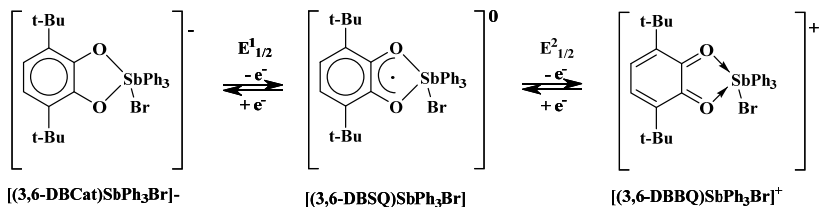
Методом циклической вольтамперометрии изучено взаимодействие катехолатов трифенил(алкил)сурьмы(V) (Cat)SbPh₃ (1 – 5) с солями тетраалкиламмония Alk₄NX (X = Br, Cl, J, OH) в ацетонитриле.



Введение в раствор катехолатов (1 – 5) эквивалентного количества Et₄NX приводит к изменению морфологии ЦВА-кривых: редокс-переходы комплексов смещаются в катодную область, при этом пики окисления галогенид-аниона и исходного комплекса не фиксируются. Реакция катехолатов трифенилсурьмы(V) с солями тетраалкиламмония в среде ацетонитрила ведет к формированию соответствующих шестикоординационных комплексных производных вида [R₄N]⁺[(Cat)SbPh₃X]⁻.



Окисление шестикоординационных комплексов *1a*, *2a*, *3a*, *5a*, *7a* протекает в две стадии. Введение в координационную сферу сурьмы бромид-, хлорид-анионов увеличивает стабильность окисленной формы ($[(3,6\text{-DBSQ})\text{SbPh}_3\text{X}]$), по сравнению с данными для комплекса *1*:

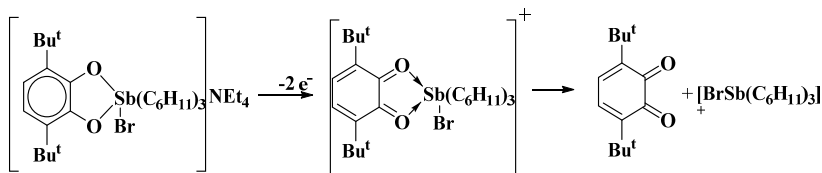


Второй редокс-переход становится квазиобратимым для соединений *1a*, *2a*, однако на обратной ветви ЦВА при развертке потенциала до 1,0 В регистрируется катодный пик продукта распада комплекса ($E_{\text{пк}} = -0,45$ В), образующийся в результате декоординации 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона. Взаимодействие комплекса *1* с $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ не сопровождается изменениями вида ЦВА-кривой.

Образование шестикоординационного производного трифенилсурьмы $[\text{Et}_4\text{N}]^+[(3,6\text{-DBCat})\text{SbPh}_3\text{I}]^-$ лимитируется большим объемом иодид-аниона.

Координация гидроксид-иона в случае соединения *3a* приводит к значительному смещению анодных потенциалов в катодную область ($\Delta E = 0,53$ В). Однако устойчивость электроокисленной нейтральной формы комплекса *3a* ($[(3,6\text{-DBSQ})\text{SbPh}_3\text{OH}]$), образующейся в результате первой анодной стадии, изменяется незначительно по сравнению с комплексом *1*.

Добавка эквивалента Et_4NBr к раствору комплекса *2* приводит к изменению механизма окисления комплекса: вместо двух последовательных стадий наблюдается один двухэлектронный процесс, смещенный на 0,13 В по сравнению с исходным соединением:



В случае электрохимического окисления комплекса 4а образование нейтральной окисленной формы, содержащей *o*-семихиноновый радикал, не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-00513; 14-03-00478), гранта Президента РФ (МК-445.2014.3) программы президиума РАН «Дизайн молекулярных магнитоактивных веществ и материалов».

УДК 541.138.3+547.823

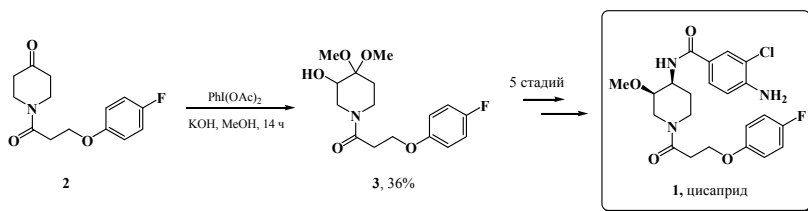
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 1-[3-(4-ФТОРФЕНОКСИ)ПРОПАНОИЛ]ПИПЕРИДИН-4-ОНА КАК КЛЮЧЕВАЯ СТАДИЯ В СИНТЕЗЕ ЦИСАПРИДА

А. Н. Верещагин, М. Н. Элинсон

ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
Россия, г. Москва, anatoly103@yandex.ru

Метод электрокаталитического окисления пиперидин-4-онов¹ позволяет усовершенствовать синтез ряда фармакологически активных соединений, включающих в свою структуру пиперидиновый фрагмент.

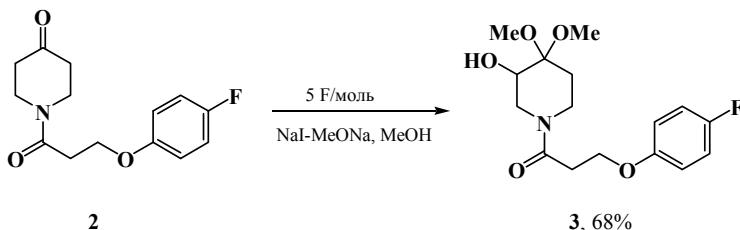
Прогастрокинетический препарат цисаприд (cisapride, © Janssen Pharmaceutica NV) используется при лечении расстройств желудочно-кишечного тракта². Действующим началом цисаприда является 4-амино-3-хлор-*N*-[(3*R*,4*S*)-1-[3-(4-фторфенокси)пропил]-3-метокси пиперидин-4-ил]бензамид *1*:



Ключевой стадией многостадийного синтеза *1* является окисление *N*-ацилированного пиперидин-4-она *2* в соответствующий α -гидро-

ксикеталь 3, при этом в качестве окисляющего реагента используется дорогостоящий (диацетоксиид)бензол и реакция протекает в течение 14 часов в метаноле в присутствии стехиометрического количества KOH с выходом 36%³.

В данной работе предложен эффективный способ окисления 1-[3-(4-фторфенокси)пропаноил]пиперидин-4-она 2 в гидроксикеталь 3:



Электрокаталитическое окисление *N*-ацилированного пиперидин-4-она 2 в метаноле в бездиафрагменной ячейке с использованием NaI в качестве медиатора и присутствии 0,5 эквивалентов метилата натрия после пропускания 5 F/моль электричества происходит с полной конверсией исходного кетона. Соответствующий α -гидроксикеталь 3 получен с выходом 68%.

Для осуществления электрокаталитического процесса используется простое оборудование и бездиафрагменная ячейка. Реакция проста в осуществлении и удобна для реализации как в лабораторных условиях, так и на укрупненных установках.

¹ Elinson M. N., Dorofeev A. S., Feducovich S. K. et al // Tetrahedron. 2006. V. 62. P. 8021.

² Patent EP76530 / Van Daele G. // Janssen Pharmaceutica N.V. (Belgium). 1987.

³ Cossy J., Molina J. L., Desmurs J.-R. // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. P. 5713.

ПРЯМАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ С–Н СВЯЗИ В ЦИКЛОАЛКЕНАХ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СЕРОВОДОРОДА

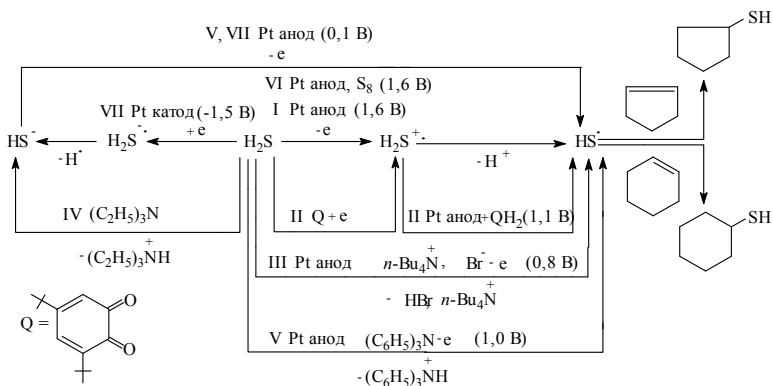
**Д. А. Кудрявцев, Я. Б. Арефьев, К. П. Пашенко,
Е. В. Шинкарь, Н. Т. Берберова**

ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»
Россия, г. Астрахань, berberova@astu.org

Как известно, практически полезные свойства органических соединений обусловлены природой, строением и количеством функциональных групп, содержащихся в их молекулах. Одним из путей синтеза циклоалкантиолов, широко применяемых в синтезе лекарственных препаратов (антисептиков, анальгетиков, антибиотиков и др.), является прямая функционализация С–Н связи в циклоалкенах. Однако классические методы тиолирования циклоалкенов отличаются повышенной сложностью ввиду «жесткого» температурного режима, требуют применения дорогостоящих катализаторов или γ -облучения.

В связи с этим разработана альтернативных методов селективной прямой SH-функционализации циклоалкенов – достаточно актуальная задача органической химии.

В данной работе предложены оригинальные методы (I–VII) введения тиогруппы в молекулы инертных к редокс-превращениям циклопентена и циклогексена, основанные на предварительной электрохимической активации H_2S в органическом растворителе различными способами:



Ранее нами для повышения реакционной способности H_2S во взаимодействии с ароматическими, гетероциклическими соединениями и олефинами были успешно использованы прямые и косвенные электрохимические способы его активации. Результат редокс-активации H_2S на аноде или с применением химических реагентов (пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов, оснований Льюиса, электромедиаторов органической и неорганической природы, комплексов переходных металлов с небезопасными лигандами) – генерирование тиильного радикала при комнатной температуре^{1,2,3}.

Разработанные методы электросинтеза циклоалкантиолов с варьируемым выходом 12...78% в зависимости от способа активации реагента – эффективны, удобны и безопасны. Ключевой стадией тиолирования циклических субстратов по радикальному механизму в способах (I, VI, VII) является одноэлектронное окисление (восстановление) H_2S на платине. Для реализации косвенных способов (II–V) активации H_2S с целью генерирования тиильного радикала предложено использовать ряд химических реагентов и проводить функционализацию C–H связи в циклоалканах при более низком значении контролируемого электродного потенциала по сравнению с прямой окислительной активацией сероводорода.

Результаты квантово-химических расчетов в неэмпирическом базисе 6-31 G(d, p) свидетельствуют с позиций термодинамики о более легком образовании циклогексантиола ($\Delta\text{H} = -71,0$ кДж/моль) по сравнению с циклопентантиолом ($\Delta\text{H} = -65,7$ кДж/моль), что согласуется с данными электрохимического эксперимента.

Преимущество электросинтеза тиопроизводных циклоалкенов перед химическими методами получения целевых продуктов – циклоалкантиолов заключается в возможности сравнительно просто управлять скоростью и селективной направленностью реакции, а также варьировать спектр сераорганических соединений (циклических сульфидов и дисульфидов) за счет изменения продолжительности процесса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(грант 12-03-00513а).*

¹ Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В. // Известия РАН. Сер. Химическая. 2000. № 7. С. 1182 – 1188.

² Охлобыстин А. О., Охлобыстина А. В., Шинкарь Е. В. и др. // Доклады Академии наук. 2010. Т. 435. № 3. С. 1 – 5.

³ Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В., Охлобыстин А. О., Берберова Н. Т. // Журнал общей химии. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 705 – 708.

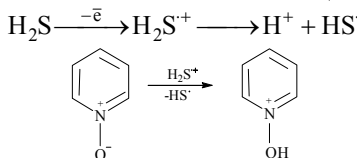
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ N-ОКСИ ПИРИДИНА С СЕРОВОДОРОДОМ

Ю. Ю. Колдаева, А. О. Краморенко, Н. Н. Летичевская,
Е. В. Шинкарь, Н. Т. Берберова

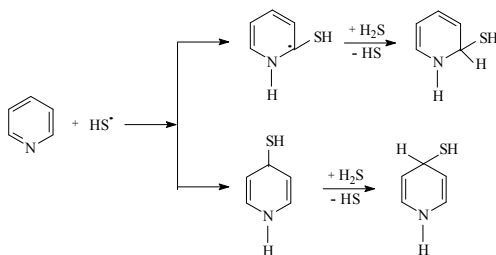
ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»
Россия, г. Астрахань, berberova@astu.org

Практическое значение N, S-гетероциклов продолжает непрерывно возрастать, особенно для фармацевтики. Ранее проведенные нами исследования показали, что при взаимодействии пиридина с активированным на аноде H_2S (1,60 В) удается провести SH-функционализацию субстрата¹.

При взаимодействии молекулярного H_2S с N-окисью пиридина (1,78 В) в CH_3CN образуется комплекс (1,32 В), разрушающийся при продувке реакционной смеси аргоном. При электрохимической активации H_2S до катион-радикала с N-окисью пиридина на обратной ветви ЦВА фиксируется пик восстановления катиона (-0,43 В):



Далее на первичной ветви ЦВА наблюдается образование пиридина (1,86 В). Реакция тиолирования субстрата протекает по механизму Ad_R и приводит к получению изомерных продуктов – 2-меркапто-1,2- и 4-меркапто-1,4-дигидропиридинов:



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(грант 12-03-00513а).*

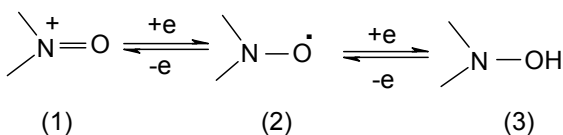
¹ Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Колдаева Ю. Ю. // Вестник АГТУ. Астрахань, 2008. № 6(47). С. 31 – 36.

**ВЛИЯНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ
НА РЕАКЦИЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
СПИРТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ
НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ – ЙОДИСТЫЙ КАЛИЙ**

**В. П. Кашпарова, И. С. Кашпаров, И. Ю. Жукова,
А. В. Астахов, Е. Ш. Каган**

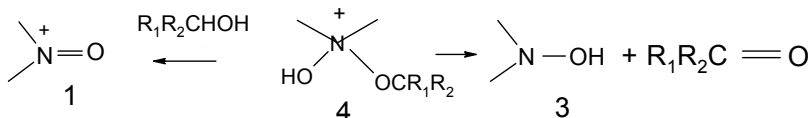
Южно-Российский государственный политехнический университет
им. М. И. Платова (Новочеркасский политехнический институт)
Россия, г. Новочеркасск, kagan29@mail.ru

Применение нитроксильных радикалов (2) для окисления спиртов основано на их окислительно-восстановительных свойствах:



Для окисления спиртов можно использовать предварительно синтезированную соль оксоаммония (1). Но чаще всего в качестве исходного окислителя применяют первичный окислитель, который окисляет радикал (2) до соли оксоаммония, а образующийся гидроксиламин (3) – до исходного радикала (2). Нитроксильный радикал играет в этом процессе роль катализатора. В качестве первичного окислителя чаще всего используют NaOCl, NaOBr, I₂, оксон, анод и др.

Предполагаемый механизм окисления спиртов солями оксоаммония отражен на схеме:

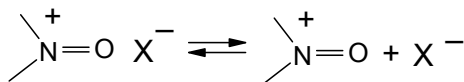


Общепринято предположение о том, что первой стадией каталитического окисления спиртов в неводных средах является присоединение спирта к катиону оксоаммония с образованием интермедиата (4) и

последующим элиминированием продукта окисления (катализ сближением). Медиатор окисления (2) регенерируется при окислении гидроксилamina (3). Лимитирующей стадией реакции окисления является распад комплекса (4)¹.

В настоящей работе изучено влияние четвертичных солей на ход электрохимического и химического окисления спиртов йодом. Окисление спирта проводили йодом при комнатной температуре в двухфазной системе хлористый метилен – вода. Соотношение реагентов: спирт – 0,004 моль, I₂ – 0,016 моль, 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил – 0,0004 моль, NaHCO₃ (pH 8,6). Электрохимическое окисление проводили с использованием методики².

Мы установили, что введение в электролит или реакционную смесь хлорида или иодида тетраэтиламмония даже в количестве 10 мол. % существенно снижает скорость реакции окисления первичных и вторичных спиртов (до 20 раз). Полученные данные свидетельствуют, что в органическом растворителе оксоаммониевые соли существуют в виде ионных пар, которые находятся в равновесии с противоионами:



Реакционная способность оксоаммониевых солей зависит от положения этого равновесия. Добавление четвертичных солей аммония, которые во многих органических растворителях сильно диссоциированы, сдвигает равновесие влево, уменьшает концентрацию оксоаммониевого катиона и снижает реакционную способность оксоаммониевой соли. Это объясняет также существенные отличия окислительной способности солей оксоаммония в зависимости от противоиона и растворителя.

¹ Green R. A., Hill-Kousins J. T., Brown R. C. et al // *Electrochimica Acta*. 2013. P. 250.

² Кашпарова В. П., Кашпаров И. И., Жукова И. Ю., Каган Е. Ш. // *Журнал прикладной химии*. 2010. Вып. 4. Т. 83. С. 693 – 695.

РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ГИДРОКСИД-ИОНА ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНОВ И АРИЛПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНОЛА

Д. В. Ранчина, М. А. Сыроешкин, А. С. Мендкович, В. П. Гулять

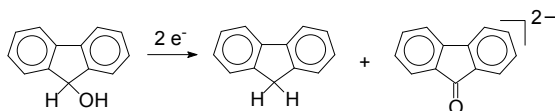
ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
Россия, г. Москва, gupr@ioc.ac.ru

Одной из типичных последующих реакций, сопровождающих перенос электрона на молекулу органического соединения, является элиминирование¹. Данные процессы имеют важное значение как в органическом синтезе, так и в биохимических процессах². С этой точки зрения наибольший интерес представляют вопросы селективности инициируемых переносом электрона реакций разрыва связи и дальнейшие превращения первичных продуктов этой реакции. К сожалению, такого рода публикации относительно немногочисленны и среди них практически отсутствуют работы, объектами которых являлись бы реакции разрыва связи С–ОН и N–ОН.

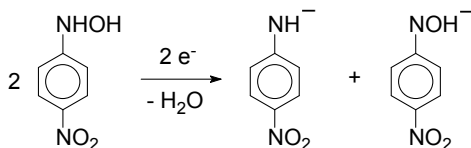
В данной работе нами осуществлено исследование этих процессов на примере электровосстановления флуоренола и 4-нитрофенилгидроксиламина в 0,1 М Вu₄NCuO₄/ДМФА на стеклоуглеродном электроде.

В качестве методов исследования использовались: циклическая вольтамперометрия (ЦВА), хроноамперометрия, электролиз при контролируемом потенциале (ЭКП) и численное моделирование функций отклика электроаналитических методов для различных механизмов процесса. Для интерпретации результатов привлекали результаты квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности.

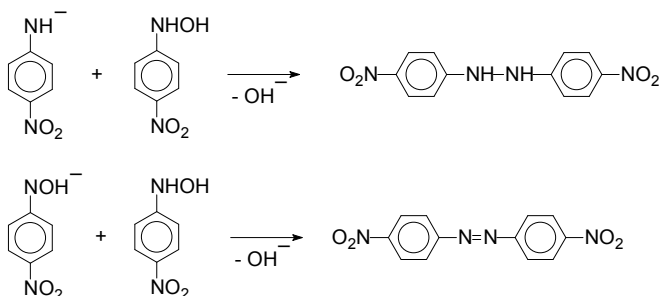
Число электронов, участвующих в процессе электровосстановления флуоренола зависит от концентрации деполяризатора и стремится к 1 с ее увеличением. Основной особенностью данного процесса является, согласно данным ЦВА и ЭКП, образование дианиона (ДА) флуоренона. Показано, что это связано с тем, что образующиеся на первой стадии сильные основания протонируются не только исходным спиртом, но и его анионом, в результате чего образуется ДА. Аномально высокая кислотность аниона обусловлена, как показано нами³, тем, что отщепление протона от него приводит к образованию π-дианиона:



При исследовании электровосстановления 4-нитрофенилгидроксиламина показано, что перенос электрона на его молекулу вызывает разрыв N–O связи с образованием гидроксид-аниона и радикала нитроанилина, который восстанавливается до соответствующего аниона:



Установлено, что механизм электровосстановления включает конкурирующие реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы в исходном гидроксилаmine его анионом и анионом соответствующего амина с образованием производных гидразина и азосоединения соответственно:



Показано, что первая из названных реакций доминирует в условиях электролиза при контролируемом потенциале, а вторая – в условиях электроаналитических методов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания на выполнение НИР ЯрГУ (проект 3.7900.2013).

¹ Русаков А. И., Мендкович А. С., Гультия В. П., Орлов В. Ю. Структура и реакционная способность органических анион-радикалов. М.: Мир, 2005. 294 с.

² Noumat A. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2180.

³ Мендкович А. С., Сыроешкин М. А., Михайлов М. Н. и др. // Известия РАН. Сер. Химическая. 2013. С. 1668.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛАТНОГО АНИОНА
НА СИНУСОИДАЛЬНОМ ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ
РАЗЛИЧНОЙ ЧАСТОТЫ**

Е. С. Бакунин, А. Б. Килимник

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»
Россия, г. Тамбов, chemistry@nnn.tstu.ru

Ранее методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала нами проведено комплексное исследование поведения аниона 2-меркаптобензтиазола (2-МБТ) в растворах 0,3 М 2-МБТ + 1 М NaOH при температурах 298, 323, 343 К и 0,5 М 2-МБТ + 1 М NaOH при температуре 343 К на скоростях сканирования потенциала 10, 20, 50, 100, 200, 500 мВ/с¹.

На прямом ходе циклических вольтамперограмм выявлено наличие волны, отвечающей окислению 2-меркаптобензтиазолатного аниона, осложненной адсорбционной предволной; на обратном ходе был обнаружен пик, отвечающий десорбции реагента и продукта реакции. Установлено, что замедленной является стадия диффузии реагента. Однако для оценки достигаемых значений анодных потенциалов и определения условий проведения препаративного синтеза на синусоидальном переменном токе представлялось интересным провести исследование поведения аниона 2-меркаптобензтиазола при наложении синусоидального переменного тока различной частоты.

Нами сняты циклические вольтамперограммы на синусоидальном переменном токе частотой от 50 до 400 Гц. опыты проводились на стационарном дисковом платиновом микроэлектроде ($S = 0,2 \text{ мм}^2$) в растворе 0,63 М 2-МБТ + 0,64 М NaOH. При этом среднеквадратичная плотность тока на микроэлектроде поддерживалась постоянной и составляла 1 А/см². Температура исследуемого раствора изменялась в диапазоне от 313 до 343 К.

На циклической вольтамперограмме, полученной при поляризации переменным синусоидальным током частотой 50 Гц, отчетливо виден пик, отвечающий анодному окислению аниона 2-меркаптобензтиазола, максимальное значение тока пика достигается при потенциале 1,65 В. При увеличении частоты поляризующего тока пик маскируется емкостными токами. С ростом частоты область достигаемых катодных потенциалов практически не изменяется, в то же время дос-

тигаемый анодный потенциал смещается в отрицательную сторону. Так, при температуре 313 К и частоте переменного синусоидального тока 50 Гц достигается анодный потенциал 2,2 В; при частоте 70 Гц – 1,75 В; 100 Гц – 1,48 В; 200 Гц – 1,4 В; 400 Гц – 1,2 В.

Из полученных данных следует, что с увеличением частоты поляризующего тока величина достигаемого анодного потенциала монотонно убывает. Тем не менее, даже на частотах выше 50 Гц достигается необходимое значение анодного потенциала для прохождения реакции окисления аниона 2-МБТ с получением 2,2'-дибензтиазолилдисульфида.

С увеличением температуры достигаемый анодный потенциал смещается в положительную сторону, этим можно объяснить литературные и полученные нами данные, свидетельствующие о том, что препаративный синтез наиболее эффективно проводить при температуре реакционного раствора вблизи 343 К. Кроме того, на всех вольтамперограммах, снятых при наложении на электроды переменного синусоидального напряжения, наблюдается асимметрия значений достигаемого максимального тока. Так, при частоте 50 Гц соотношение максимальных токов в анодный и катодный полупериоды тока составляет 0,9. Это подтверждают имеющиеся у нас данные препаративного синтеза: максимальный выход 2,2'-дибензтиазолилдисульфида по току достигается при искусственно задаваемой асимметрии плотностей тока в катодный и анодный полупериоды переменного синусоидального тока (i_k / i_a) равной 0,9. Такой результат может быть объяснен выравниванием присущей электродному процессу естественной асимметрии, обнаруженной при съемке циклических вольтамперограмм на переменном синусоидальном токе.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить условия, при которых возможно проведение препаративного синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида на переменном токе, а также объяснить влияние асимметрии переменного тока на выход целевого продукта по току.

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

¹ Бакунин Е. С., Килимник А. Б. Исследование электрохимического поведения 2-меркаптобензтиазолатного аниона методом циклической вольтамперометрии // Инновации в науке: Материалы XIX Междунар. заоч. науч.-практ. конф. Новосибирск: Изд-во СибАК, 2013. С. 25 – 30.

**2. РАЗРАБОТКА
НОВЫХ МЕТОДОВ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

2.1. ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 544.653.3+547.412

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Е. Титов, А. М. Мишура, В. Г. Кошечко

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
Украина, г. Киев, titov@inphyschem-nas.kiev.ua

Фторсодержащие алифатические соединения, в частности фреоны, представляют существенный интерес, поскольку могут служить удобным источником фторалкильных групп при получении различных фторсодержащих органических субстратов. Учитывая это, в настоящем исследовании изучены процессы электрохимической и электрокаталитической активации геминальных (CF_3CCl_3 , $\text{CF}_3\text{CClBr}_2$, CF_3CFBr_2 , CF_3CHClBr) и вицинальных ($\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{BrCFClBr}$, $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Cl}$) фторалканов (ФА), а также их совместная конверсия с диоксидами углерода и серы в ценные органические продукты. Прямое катодное восстановление перечисленных геминальных ФА протекает преимущественно по пути замены галогена (Br, Cl) на атом водорода, в то время как при электрохимической активации вицинальных ФА происходит отщепление двух галогенид-анионов с образованием соответствующих фторсодержащих этиленов. Эффективность процессов активации ФА может быть существенно повышена при проведении их в условиях гетерогенного, либо гомогенного медиаторного электрокатализа. В первом случае возможно использование Ag-катода, проявляющего в исследуемых реакциях каталитическую активность, или за счет модификации поверхности электрода различными аллотропными формами углерода. В качестве медиаторов при электрохимической активации ФА могут быть применены субстраты различных классов: стабильные ароматические анион-радикалы, комплексные соединения Ni(II), диоксид серы.

Совместная электрохимическая конверсия геминальных ФА с диоксидами углерода или серы осуществляется по пути введения CO_2 или SO_2 в молекулы фторалканов в виде функциональных групп с образованием фторсодержащих карбоновых, сульфидных (сульфоновых) кислот с высокими выходами: CO_2 – до 73%; SO_2 – до 98%. Сделано заключение о возможных механизмах протекания изученных процессов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ СИГМА-КОМПЛЕКСОВ

Д. Г. Яхваров, И. Ф. Сахапов, В. М. Бабаев,
И. Х. Ризванов, О. Г. Сияшин

ФГБУН «Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН»
Россия, г. Казань, yakhvar@iopc.ru

Никельорганические сигма-комплексы, образованные иминными лигандами, являются важными интермедиатами различных каталитических процессов сочетания, включая процессы олигомеризации и полимеризации ненасыщенных соединений.

Ранее нами разработаны электрохимические способы получения соединений данного класса, а именно, никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{aryl})(\text{N-N})]$, где *aryl* – 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), 2,6-диметилфенил (Xu), N-N-2,2'-бипиридил (bpy), 1,10-фенантролин (phen). Данные соединения являются высокоэффективными прекатализаторами процессов олигомеризации и полимеризации этилена. Однако для получения активной формы никельорганического сигма-комплекса необходима его активация, связанная с образованием координационно-ненасыщенного комплекса, способного координировать молекулу этилена.

Целью настоящей работы является исследование электрохимических свойств никельорганических сигма-комплексов и разработка методов их активации для использования в каталитических процессах олигомеризации и полимеризации этилена.

Исследование электрохимических свойств и механизма активации никельорганических сигма-комплексов проводилось при использовании методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и масс-спектрометрии. На ЦВА-кривой (рис. 1) комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (**1**), при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону сначала анодных, а потом катодных значений (кривая В), наблюдается новый пик восстановления C_3 , отсутствовавший при катодном сканировании потенциала рабочего электрода (кривая А). Нами установлено, что пик C_3 соответствует восстановлению катионной формы $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$, образующейся в результате реакции электрохимического окисления комплекса **1** (бромид аниона) при потенциалах анодного пика A_4 в соответствии со схемой

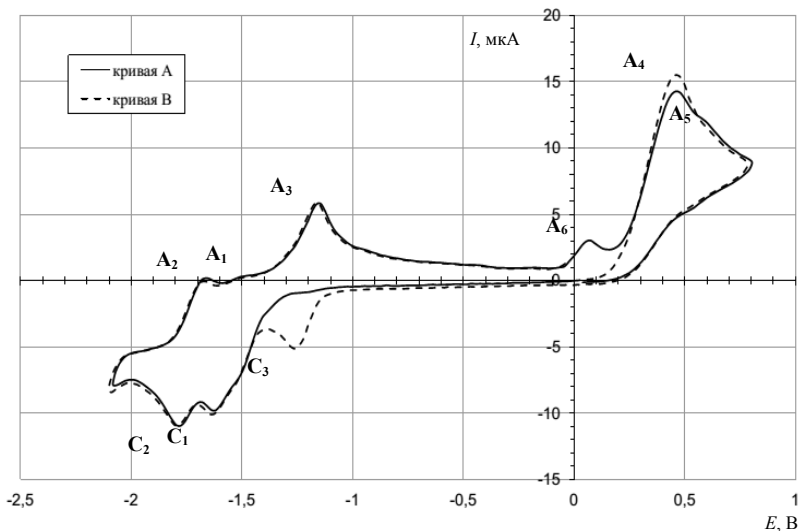
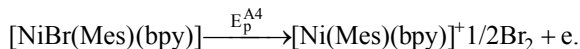


Рис. 1. ЦВА комплекса **1** в среде ДМФА в присутствии *n*-Bu₄NBF₄ (0,1 М): концентрация субстрата 5·10⁻³ М, катод – СУ, ЭС – Ag/AgNO₃ (0,01 М) в CH₃CN, ν = 50 мВ/с; развертка потенциала от 0,00 В до -2,10 В, обратно до +0,80 В и далее до 0,00 В (кривая А); от 0,00 В до +0,80 В, далее до -2,10 В и обратно до 0,00 В (кривая В)

Экспериментально установлено, что электрохимически генерируемые катионные комплексы $[\text{Ni}(\text{aryl})(\text{N}-\text{N})]^+$ способны вступать в реакции сочетания с органическими соединениями, включая ненасыщенные углеводороды и нитрилы. Так, например, реакция никельорганического комплекса $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$ с ацетонитрилом приводит к полной его конверсии с образованием имина CH₃(Mes)CNH.

Таким образом, разработаны новые методы активации никельорганических сигма-комплексов, позволяющие использовать данные соединения в качестве эффективных реагентов в реакциях кросс-сочетания, а также катализаторов для процессов олигомеризации и полимеризации ненасыщенных углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Академии наук Республики Татарстан (РФФИ-АНТ, № 12-03-97067-р_поволжье_а).

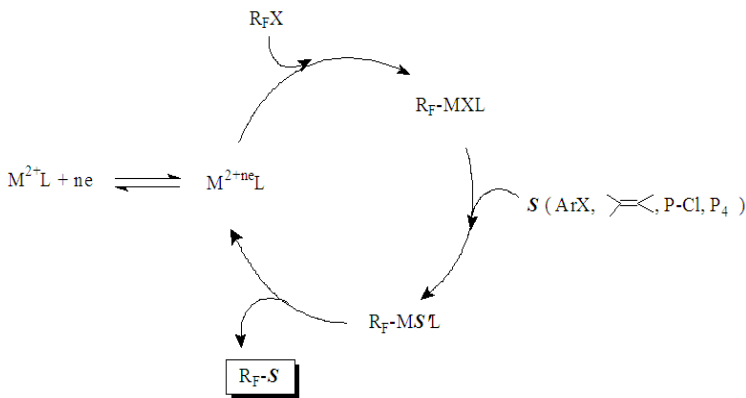
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

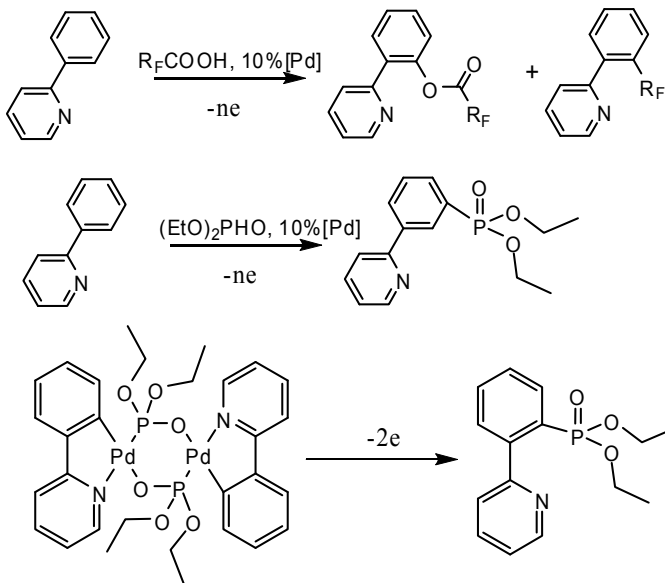
Ю. Г. Будникова

ФГБУН «Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН»
Россия, г. Казань, yulia@iopc.ru

Принципы электрохимии широко используют в органическом синтезе. Важный аспект электрохимической методологии заключается в том, что многие электрохимические процессы отвечают требованиям экологической чистоты. С точки зрения промышленной реализации электрохимические реакции имеют ряд преимуществ: мягкие условия, высокие скорости, селективность процесса, а также удобный операционный контроль с использованием таких параметров, как плотность тока и потенциал. Контроль электрохимических процессов легко автоматизировать. Электрохимические методы можно рекомендовать для превентивной защиты окружающей среды, поскольку не требуются специальные реагенты. Продемонстрированы достижения электросинтеза с участием катализаторов – комплексов никеля и палладия в необычных состояниях окисления. Значительные успехи связаны с развитием синтетических подходов к функционализации C=C, C-Cl, P-P, P-Cl и C-N связей в одностадийных мягких условиях.

Обсуждена ведущая роль электрохимии в разработке биомиметических катализаторов для окисления водорода или выделения H₂ в координационной сфере комплексов:





УДК 541.138: 547.0: 621.35

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
 ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ
 КАТОДНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА,
 ДЛЯ НЕПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
 В УСЛОВИЯХ IN SITU. ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

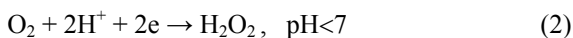
В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин

Институт химии и химической технологии СО РАН
 Россия, г. Красноярск, kvl@icct.ru

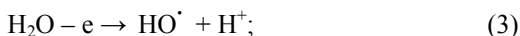
В последние 20 лет заметно усилился интерес к технологиям получения органических и неорганических веществ соответствующих принципам «Green Chemistry»¹. Среди таких технологий в последние годы значительное внимание уделяется непрямому электрокаталитическому окислению органических и неорганических субстратов активными формами кислорода (АФК) (O_3 , H_2O_2 , HO^\cdot , HO_2^- , HO_2^\cdot , ROOH

и т.д.)^{2,3,4}. В ряде зарубежных работ исследователи приходят к выводу о том, что пероксид водорода является ключевым реагентом для создания высокоэффективных Advanced Oxidation Processes (OAPs)^{5,6}.

Привлекательность проведения процессов непрямого электрокаталитического окисления в водных средах обусловлена их высокой электропроводностью и простотой генерации в условиях *in situ* активных форм кислорода (HO^\cdot , HO_2^\cdot , HO_2^- , O_2^\cdot) на основе сопряженных процессов катодного восстановления кислорода до пероксида водорода в щелочной и кислой средах на углеродистых материалах по реакциям^{7,8}



и анодного окисления воды и пероксида водорода на Pt, допированных бором алмазных электродах (ДБА) и электродах на основе диоксидов свинца, олова, марганца и т.п. по реакциям⁵



В двухкамерном электролизере без разделения катодного и анодного пространств очень просто могут быть реализованы высокоэффективный вариант реактива Фентона – электро-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)}$) и система Раффа ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(III)}$), если в качестве анода использовать железо, а пероксид водорода генерировать в газодиффузионном катоде. Кроме того, в этой системе просто реализовать принцип 200% ячейки.

Ранее нами была показана эффективность непрямого окисления электрогенерируемым в газодиффузионном электроде (ГДЭ) раствором H_2O_2 дисперсии бурого угля до гуминовых и поликарбоновых кислот с выходом до 2,5 г/(А·ч), формальдегида до муравьиной кислоты с практически количественным выходом и малеиновой кислоты до яблочной⁸. Возможности по непрямому деструктивному электрохимическому окислению показаны на примерах минерализации до CO_2 и H_2O бензола с эффективностью 94,8%, фенола – 98% и N-метил-*n*-аминофенола (метола) – 99%⁸.

В течение ряда лет эти исследования были продолжены на новых объектах: непрямой редокс-медиаторный электросинтез адипиновой кислоты из циклогексанола, карбоновых кислот из соответствующих алифатических спиртов, органических надкислот из соответствующих кислот, неорганических пероксосольватов, разрушение (минерализация) органических и неорганических полютантов в производственных и сточных водах (минерализация β -нафтола, окисление SCN^-)⁹.

Установлено, что дополнительная генерация активных форм кислорода увеличивает эффективность окисления спиртов за счет вклада в суммарный процесс наряду с гетерогенным окислением дополнительного окисления в гомогенных условиях, и лучшей схемой окисления является парный электролиз. Так, при окислении на ОНЭ при плотности тока $100 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ деканола-1 до каприновой кислоты с использованием только анодной схемы выход по току целевого продукта составляет 10,6%, а при парном электролизе – 63,6%, при окислении нонанола-1 анодное окисление дает выход по току пеларгоновой кислоты 56,4%, парное – 83,6%. При окислении бутанола-1 выход по току масляной кислоты при анодном окислении составляет 91,5%, при парном электролизе – 167,5%. При редокс-медиаторном окислении циклогексанола на оксидо-гидроксидном никелевом электроде с участием АФК получена адипиновая кислота с селективностью 89% в одну стадию при плотности тока $22 \text{ мА} / \text{см}^2$ с выходом по веществу 50,2% при пропуске теоретически необходимого количества электричества.

Известно, что водные растворы пероксида водорода легко поддаются концентрированию в виду того, что давление пара воды более чем на порядок выше давления пара H_2O_2 . Это свойство нами использовано для концентрирования раствора пероксида водорода, полученного при восстановлении кислорода в сажевых газодиффузионных электродах. Далее эти растворы использованы для получения растворов перкислот (пермуравьиной и перуксусной) с концентрацией до 4 М и твердых осадков с содержанием пергидрата мочевины до 92 мас. %.

На основании всей совокупности полученных результатов можно сделать вывод о том, что непрямое окисление органических субстратов электрогенерированным из O_2 пероксидом водорода в условиях *in situ* протекает с высокой эффективностью и с разной глубиной окисления в зависимости от природы интермедиата АФК: окисление с участием HO_2^- и HO_2^{\cdot} проходит селективно с получением целевых продуктов,

а участие HO^\bullet приводит к частичной или полной деструкции органических соединений до CO_2 и H_2O^{10} , а область последующего использования электросинтезированных растворов пероксида водорода для получения различных продуктов может быть значительно расширена.

Авторы признательны коллегам за предоставленные экспериментальные результаты.

¹ Anastas P. T., Warner J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. London: Oxford University Press, 1998. 144 p.

² Корниенко В. Л. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. С. 391.

³ Огибин Ю. Н., Элинсон М. Н., Никишин Г. И. // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 99.

⁴ Электрохимия органических соединений в начале XXI века / под ред. В. П. Гультия, А. Г. Кривенко, А. П. Томилова М.: Компания Спутник⁺, 2008. 578 с.

⁵ Pletcher D. // Acta Chem. Scand. 1999. V. 53. P. 745.

⁶ Noyori R. // Chem. Comm. 2005. № 14. P. 1807.

⁷ Berl E. // Trans. Electrochem. Soc. 1939. V. 76. P. 359.

⁸ Колягин Г. А., Корниенко В. Л. // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. С. 1103.

⁹ Корниенко В. Л., Колягин Г. А. // Российский химический журнал. 2005. Т. XLIX. С. 129.

¹⁰ Корниенко В. Л. и др. // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. С. 1.

2.2. СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 541.138.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПИРИДО[1,2-а]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

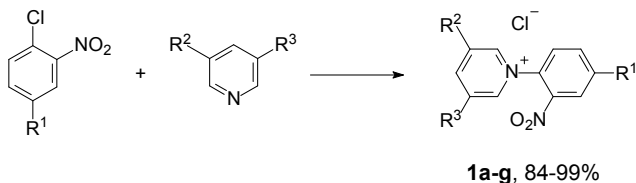
А. А. Соколов, М. А. Сыроешкин*, В. Н. Солкан*,
Т. В. Шебунина, Р. С. Бегунов, Л. В. Михальченко*,
М. Ю. Леонова*, В. П. Гулятья*

ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный университет
им. П. Г. Демидова»
Россия, г. Ярославль

*ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
Россия, г. Москва, gupr@ioc.ac.ru

Производные пиридо[1,2-а]бензимидазолов проявляют широкий спектр биологической активности и используются в качестве противоопухолевых, противовирусных, антибактериальных, противогрибковых средств и др. В связи с этим развитие методов их синтеза представляет высокий интерес, о котором свидетельствует большое число работ в этой области, появившихся в последнее время.

Нами предложен новый способ синтеза пиридо[1,2-а]бензимидазолов, характеризующийся простотой условий его проведения^{1,2}. Из *o*-нитрохлорбензолов и пиридина без дополнительных растворителей были получены N-(2-нитрофенил)пиридины хлориды:



	a	b	c	d	e	f	g
R ₁	CF ₃	CN	CO ₂ Me	CO ₂ Et	CO ₂ Ph	CF ₃	CN
R ₂	H	H	H	H	H	Me	Me
R ₃	H	H	H	H	H	Me	Me

Продукты реакции выпадают в осадок и могут быть использованы без дополнительной очистки.

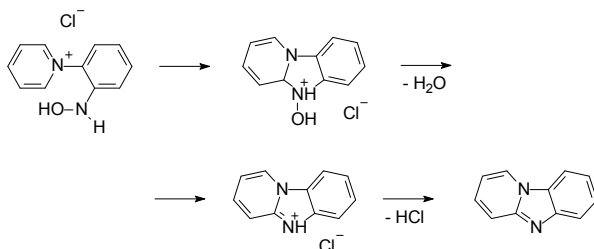
Электрохимическое восстановление данных солей в гальваностатическом режиме на свинцовом, графитовом, никелевом или платиновом катодах в смеси спирт (метанол, этанол, изопропанол) + разбав-

ленная (3...6%) соляная кислота приводит к образованию соответствующих пиридо[1,2-а]бензимидазолов с высокими выходами как в диафрагменном, так и бездиафрагменном электролизере:



Целевые продукты образуются в результате исчерпывающего электролиза и легко выделяются без дополнительной очистки.

Результаты исследования методом циклической вольтамперометрии и расчетов методом функционала плотности (B3LYP/6-31+G(d)) свидетельствуют о механизме реакции, включающем промежуточное образование соответствующего гидросиламинопроизводного с его последующей гетероциклизацией:



В отличие от известных способов синтез проводится в мягких условиях без использования катализаторов. Исключается необходимость регенерации или утилизации восстановителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» по направлению «Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами», Министерства образования и науки РФ (проект № 178 в рамках базовой части государственного задания на НИИР ЯрГУ) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-034А).

¹ Sokolov A. A., Syroeshkin M. A., Begunov R. S и др. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 312.

² Соколов А. А., Сыроешкин М. А., Солкан В. Н. и др. // Известия РАН. Сер. Химическая. 2014. С. 372.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОЛА

О. Н. Чечина

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»
Россия, г. Самара, chechinao@yandex.ru

Ранее нами установлено, что перфторкарбоновые кислоты ФКК в отличие от углеводородных карбоновых кислот (кроме ароматических карбоновых кислот в сильнокислой среде) могут восстанавливаться на катоде из амальгамированной меди^{1,2}.

Данная работа посвящена оптимизации катодного электросинтеза перфторированных спиртов с заменой метанола в составе растворителя на этанол методом препаративного электролиза; рассмотрена эффективность электрохимического восстановления перфторвалериановой кислоты ПФВК C_4F_9COOH до дигидроперфторамилового спирта ДГПФАС $C_4F_9CH_2OH$ в бездиафрагменном электролизере. Изучено влияние концентрации щелочи, концентрации бром-ионов, состава водно-этанольного растворителя, материала катода (Zn и составной катод Cu|Zn), а также катодной плотности тока. Строение полученного электролизом спирта $C^1F_2C^4_2C^3F_2C^2F_2C^6H_2OH^7$ доказано с применением методов ЯМР ^{19}F и 1H , в которых обнаружены сигналы, относящиеся к ядрам ^{19}F в положениях 1, 2, 3 и 4, а также к ядрам 1H в положениях 6 и 7.

Найдены оптимальные условия проведения синтеза перфторамилового спирта электрохимическим восстановлением перфторвалериановой кислоты без диафрагмы в водно-этанольном растворе и методика выделения, обеспечивающие выход целевого продукта около 85% по веществу и по току.

Показано влияние перечисленных факторов электролиза на эффективность препаративного электровосстановления ПФВК.

Анализ результатов опытов с цинковым катодом позволяет сделать вывод, что восстановлению подвергаются недиссоциированные молекулы натриевой соли.

В серии экспериментов с цинковым катодом, в которой часть едкого натра заменялась бромидом натрия, установлено, что замена едкого натра нейтральным электролитом за счет снижения степени нейтрализации ПФВК приводит к пассивации катода и существенному

снижению выхода продукта восстановления. В исследованиях с использованием составного короткозамкнутого медно-цинкового катода (СКК Cu|Zn) к нижней части цинкового катода медными заклепками была прикреплена медная пластина такого же размера. В соответствии с принятой в теории катализа моделью предполагалось, что в условиях опыта загруженный раствор электролита может обогащаться ионами цинка за счет работы короткозамкнутого гальванического элемента. В процессе электролиза выделяющийся на меди цинк будет активировать поверхность медного электрода.

Результаты экспериментов с СКК Cu|Zn, в которых точно соблюдались условия опытов, проведенных с цинковым катодом, показали, что при изменении соотношения концентраций NaOH и NaBr и при сохранении общей концентрации катионов натрия в опытах с концентрацией NaOH 2,0 моль/дм³ и 0,5 моль/дм³ выход спирта одинаков и составляет около 20%. Но по мере повышения концентрации NaBr и соответственно снижения концентрации NaOH выход спирта возрастает быстрее на СКК Zn|Cu. Таким образом, медно-цинковый катод проявляет более значительную активность. Влияние ионов брома на процесс катодного восстановления исключается.

Были проведены также опыты по выявлению оптимального состава смеси этанол–вода, используемой как растворитель; установлено, что оптимальный состав лежит в пределах концентрации этанола 50...70%.

Таким образом, показано, что использование в качестве растворителя смеси этанол–вода позволяет существенно повысить эффективность процесса электровосстановления ПФКК. На цинковом катоде получен целевой продукт с выходом по току около 50%. На медно-цинковом катоде выходы по веществу и по току составил около 80%. Механизм работы короткозамкнутой гальванической пары цинк–медь в нейтральной среде экспериментально не изучен и требует дополнительного исследования. Исследования по совершенствованию электрохимического синтеза α, α -дигидроперфторамилового спирта следует продолжить.

¹ Чечина О. Н., Томилов А. П. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 3. С. 149 – 183.

² Чечина О. Н., Назаренко А. А., Имангалиев Т. А. и др. // Журнал прикладной химии. 1992. Т. 65. № 11. С. 2500 – 2503.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНИОНА 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПРОПАНОЛА-2

Е. Э. Дегтярёва, А. Б. Килимник

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»
Россия, г. Тамбов, chemistry@nnn.tstu.ru

С целью решения технологических проблем, связанных с организацией непрерывного процесса электросинтеза ди-(2-бензтиазолил) дисульфида с замкнутым циклом водопользования, проведены эксперименты с добавкой спиртов¹. Показано, что в присутствии этих спиртов получается суспензия ди-(2-бензтиазолил)дисульфида эффективно отделяющегося на стадии фильтрации.

Нам представляется важным установить природу влияния алифатических спиртов на процесс получения ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследовано анодное окисление аниона 2-МБТ в присутствии пропанола-2.

На всех ЦВА наблюдается волна с предволной, на которой расположен пик. Величина максимума тока этого пика существенно зависит от скорости развертки потенциала (v).

Потенциал полуволны окисления аниона 2-МБТ равен 0,875 В.

Получены зависимости предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала линейна ($r^2 = 0,9963$) и практически проходит через начало координат: $I_b = 0,8957 v^{1/2}$.

На прямом ходе зависимость I_p от корня квадратного из скорости развертки потенциала прямолинейна: $I_p = 1,05 v^{1/2}$.

Зависимость потенциала пика от скорости развертки имеет вид

$$E_p = 0,315 - 0,0002 v^2 + 0,0045 v^{3/2} - 0,0467 v + 0,2086 v^{1/2}.$$

Потенциал пика на обратном ходе ЦВА уменьшается с ростом скорости развертки потенциала:

$$E_p = 0,9756 - 0,0008 v - 0,0278 v^{1/2}.$$

Появление пика на предволне обычно связывают с адсорбцией продукта электродной реакции². Сложный характер зависимости величин I_p и E_p от скорости развертки потенциала можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода нерастворимой

в водном растворе пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, влияющей на последующие адсорбционные процессы.

Введение пропанола-2 в раствор приводит к значительному уменьшению высоты пика на предволне. Пик расположен при потенциалах 0,680...0,765 В. По-видимому, этот пик отвечает адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ при потенциалах на 0,09...0,11 В положительнее, чем в отсутствие спирта.

Зависимость предельного тока волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии пропанола-2 линейна:

$$I_{\text{в}} = 1,1269 v^{1/2}.$$

Величина достоверности аппроксимации (r^2) равна 0,9758.

Установлено, что введение пропанола-2 в раствор приводит к увеличению величины углового коэффициента зависимости высоты волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала на 25,81% по сравнению со значением характерным для раствора, не содержащего спирт. Это указывает на то, что окисление аниона 2-МБТ на платиновом электроде происходит в адсорбционной пленке спирта.

С учетом данных работы³, в которой показано наличие в растворе ион-дипольного ассоциата $\text{ArS}^-(\text{Na}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O})\text{ArS}^-$, скорректирована ранее установленная нами⁴ схема процесса получения суспензии ди-(2-бензтиазолил)дисульфида эффективно отделяющегося на стадии фильтрации.

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

¹ Бояршинов А. В. Технология электрохимического синтеза альтакса и вопросы получения легкофильтрующейся и пожаробезопасной формы целевого продукта // XIII совещ. по электрохимии орг. соед.: тез. докл. Тамбов, 1994. С. 159 – 160.

² Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983. С. 133–134.

³ Бакунин Е. С. Схема электродного процесса синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида с участием ион-дипольного ассоциата // Вестник Тамбовского государственного технического университета. Тамбов, 2013. Т. 19, № 3. С. 625 – 630.

⁴ Дегтярёва Е. Э. Анодное окисление 2-меркаптобензтиазола в присутствии 5-метил-2-гексанола // XVI Всероссийское совещание по электрохимии органических соединений «ЭХОС – 2006». Новочеркасск, 2006. С. 70.

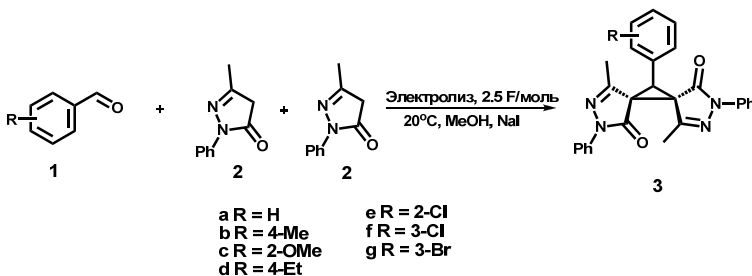
**СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ
АЛЬДЕГИДОВ И ПИРАЗОЛИН-5-ОНОВ
В (5R*,6R*)-ТЕТРААЗОДИСПИРО[4.0.4.1]УНДЕКА-
3,9-ДИЕН-1,7-ДИОНЫ**

Е. О. Дорофеева, М. Н. Элинсон

ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
Россия, г. Москва, elinson@ioc.ac.ru

Тетраазодиспиро[4.0.4.1]ундека-3,9-диен-1,7-дионы являются структурными аналогами соответствующих производных пиразолонов и применяются в качестве современных лекарственных средств. Так, тетраазодиспиро[4.0.4.1]ундека-3,9-диен-1,7-дион запатентован в качестве AGE-ингибирующего лекарственного средства против шизофрении¹. Кроме того, тетраазодиспиро[4.0.4.1]ундека-3,9-диен-1,7-дионы обладают выраженной фунгицидной активностью против грибов *P. oryzae* и *H. oryzae*, поражающих урожаи риса².

Нами установлено, что электрокаталитическая каскадная трансформация ароматических альдегидов **1** и двух молекул пиразолин-5-она **2** в спиртах в бездиафрагменном электролизере в присутствии NaI в качестве электролита при пропускании 2,5 F/моль электричества стереоселективно приводит к образованию замещенных (5R*,6R*)-тетраазодиспиро[4.0.4.1]ундека-3,9-диенов:



Разработанный электрокаталитический процесс протекает стереоселективно с ароматическими альдегидами **1**, имеющими как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители в фенильном кольце, приводя к соответствующим замещенным (5R*,6R*)-тетраазодиспиро[4.0.4.1]ундека-3,9-диенов **3a-g** с выходом 55...80% по веществу и 45...65% по току.

Стоит отметить, что химическими методами незамещенный тетраэзодиспиро[4.0.4.1]ундека-3,9-диен-1,7-дион *3a* получен в три стадии: 1) галогенирование пиразолин-5-она; 2) присоединение пиразолин-5-она к карбонильному соединению по реакции Кневенагеля; 3) присоединение галогенпиразолин-5-она по двойной связи бензиленпиразолона по реакции Михаэля с последующей циклизацией.

Разработанный электрокаталитический метод синтеза (*5R*^{*},*6R*^{*})-тетраэзодиспиро[4.0.4.1]ундека-3,9-диен-1,7-дионов *3* непосредственно из альдегидов *1* и 3-метилпиразолин-5-она *2* представляет собой каскадный процесс, реализованный в бездиафрагменном электролизере в одну стадию с выходом 55...80%. В соответствии с требованиями «зеленой химии», осуществленный процесс исключает использование молекулярного галогена или галогенированных субстратов, а целевой спироциклопропан кристаллизуется непосредственно из реакционной смеси и не требует дополнительной очистки.

¹ Itokawa M., Miyata T., Arai M. // Eur. Pat. Appl. 2010. EP 2 189 537 A1.

² Devi S., Nayak A., Mittra A. S. // J. Indian Chem. Soc. 1984. V. 61. P. 640.

УДК 542.958.3:544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ

Ю. А. Лисицын, А. В. Сухов

Казанский федеральный университет
Россия, г. Казань, Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

С целью оценки влияния дезактивирующего заместителя в ароматическом кольце на эффективность, степень и региоселективность катион-радикального замещения в данной работе изучен процесс непрямой катодной функционализации хлорбензола с помощью системы Ti(IV) – NH₂OH.

Аминирование хлорбензола выполняли на полную конверсию гидроксиламина в уксуснокислых растворах 6...16 М серной кислоты при 40 °С. В данных условиях основными продуктами электролиза являются изомерные хлоранилины и хлорфенилендиамины. Зависимости их выходов по току, проходящие через максимумы в растворах 8 М H₂SO₄ + 9 М CH₃COOH и 15 М H₂SO₄ + 1,5 М CH₃COOH, состав-

ляют соответственно 63,2 и 38,7%. Наиболее высокий общий выход моно- и диаминов (69,4%) наблюдается в растворе 9 М H_2SO_4 + 7,9 М CH_3COOH .

Кроме вышеупомянутых соединений в процессе аминирования образуются также небольшие количества анилина и изомерных фенилендиаминов. Их максимальные выходы по току, соответственно 1,2 и 0,8%, регистрируются в католитах, содержащих 6 М H_2SO_4 + 11,1 М CH_3COOH и 12 М H_2SO_4 + 4,6 М CH_3COOH . Наличие в реакционной смеси дехлорированных продуктов указывает на протекание в ходе электролиза реакций ипсо-замещения в молекулах хлорбензола и в хлоранилинах.

С учетом изомерного состава хлорфенилендиаминов (отсутствует только 5-хлор-1,3-фенилендиамин), состава изомерных фенилендиаминов, а также видов зависимостей распределений и выходов по току дизамещенных продуктов от концентрации серной кислоты результаты аминирования хлорбензола хорошо объясняются с позиций нахождения изомерных хлоранилинов в католитах не только в форме катионов. В сернокислых средах хлоранилины могут присутствовать в форме ассоциатов молекул с гидросульфат-ионами, а также катионов, связанных в ионные пары с анионами HSO_4^- . Ассоциированные частицы, включающие молекулы или катионы хлоранилинов, ускоряют процесс образования изомерных хлорфенилендиаминов.

УДК 541.138:547

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА

К. А. Мичурина, К. В. Дёрина, Е. В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Институт природных ресурсов
Россия, г. Томск, ksanka89_89@list.ru

Холестерин – органическое соединение, природный жирный спирт, содержащийся в клеточных мембранах всех живых организмов за исключением безъядерных (прокариоты). В организме человека холестерин – основной липид крови, который поступает в организм человека с пищей, а также синтезируется клетками печени. Нарушение холестеринового обмена является одной из причин атеросклероза и желчнокаменной болезни. Необходимо определение холестерина в крови с высокой точностью.

Методы определения холестерина подразделяются на колориметрические (насчитывается около 150 колориметрических методов, основывающихся на реакциях образования цветных комплексов), нефелометрические методы (основанные на сравнении степени мутности стандартного и исследуемого раствора), хроматографические и электрохимические методы.

Отдельно выделяют электрохимические сенсоры для анализа биологических сред (биосенсоры). Электрохимические биосенсоры обычно основаны на ферментативном катализе реакции, в которой освобождаются или поглощаются электроны.

Целью данной работы явилась разработка методики определения холестерина при помощи электрохимического сенсора.

Определение проводилось с использованием вольтамперометрического анализатора АОА. В качестве рабочего использовался графитовый электрод с иммобилизованными на поверхности ферментами, в качестве электродов сравнения и вспомогательного – хлоридсеребряный электрод. В качестве фонового электролита использовался фосфатный буфер с $\text{pH} = 6,86$.

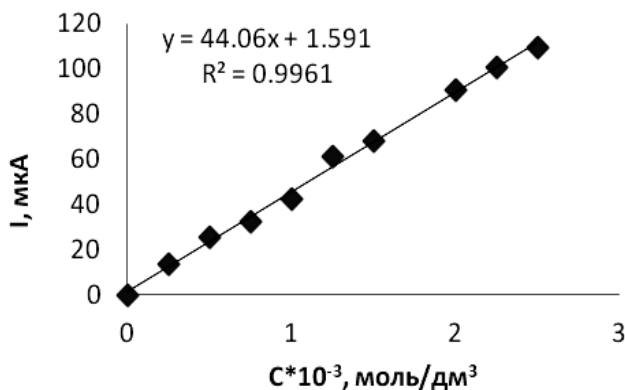


Рис. 1. Зависимость сигнала пероксида водорода от содержания холестерина в электрохимической ячейке в интервале, соответствующем среднему содержанию холестерина в крови человека

В ходе работы при проведении анализа был получен сигнал пероксида водорода, дальнейшая работа производилась именно с этим сигналом, так как сам холестерин электрохимического сигнала не дает. При увеличении количества холестерина в растворе электролита наблюдался рост сигнала пероксида водорода. Благодаря применению

вольтамперометрии, удалось повысить устойчивость работы сенсора по сравнению с ранее описанными в литературе. Возможность развития процесса определения холестерина при прямом переносе электронов на поверхности электрода из графита дает большие перспективы определения количества холестерина простым, но в то же время высокочувствительным сенсором.

УДК 544.653.1:543.632.585+547.814

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ, МАЛОНОНИТРИЛА И ТРИЭТИЛФОСФИТА В ФАРМАКОФОРНЫЕ (2-АМИНО-4*H*-ХРОМЕН-4-ИЛ)ФОСФОНАТЫ

Р. Ф. Насыбуллин, М. Н. Элинсон

ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
Россия, г. Москва, vimto@yandex.ru

В последние годы функционально замещенные 2-амино-4*H*-хромены находят все большее применение в области биомедицинской химии¹. Производные 2-амино-4*H*-хроменов, содержащие нитрильную группу, используют при лечении воспалительных артритов и некоторых видов рака².

Фосфонаты являются важными субстратами в биохимических процессах и широко известны как биологически активные соединения, а также как антиметаболиты, антибиотики, ингибиторы энзимов и миметики³. Недавно у (2-амино-4*H*-хромен-4-ил)фосфонатов обнаружена антираковая активность против немелкоклеточного рака легкого (линия клеток А549) и против плоскоклеточного рака кожи (линия клеток КВ)⁴.

Целью настоящего исследования являлось расширение и разработка методов использования анионов С–Н кислот, образующихся под действием электрохимически генерированного основания в синтезе гетероциклических соединений.

Нами установлено, что электрокаталитическая мультикомпонентная трансформация салициловых альдегидов *1a-g*, малонитрила и триэтилфосфита в этаноле в бездиафрагменном электролизере в присутствии бромида натрия в качестве электролита приводит к образованию замещенных (2-амино-4*H*-хромен-4-ил)фосфонатов *2a-g* (схема 1) с выходом 88...93% по веществу и 880...930% по току. Время реакции при этом составляет всего 8 минут.

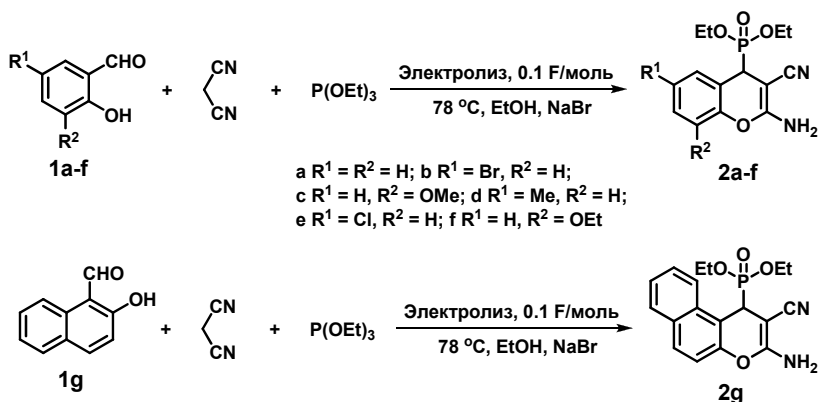


Схема 1

Таким образом, простая электрокаталитическая система в нейтральных условиях быстро и эффективно приводит к селективной мультикомпонентной трансформации салициловых альдегидов *1a-g*, малонитрила и триэтилфосфита в (2-амино-4*H*-хромен-4-ил)фосфонаты *2a-g* с высокими выходами. Предложенный электрохимически инициированный цепной мультикомпонентный процесс является удобным способом получения соединений, содержащих 2-амино-4*H*-хроменовый фрагмент, связанный с фосфонатной группой, которые перспективны для исследований в области медицинской химии.

Для проведения реакции используются доступные реактивы и оборудование, бездиафрагменный электролизер. Реакция проста в осуществлении, конечные соединения кристаллизуются непосредственно из реакционной смеси и выделяются обычным фильтрованием.

¹ Sun W., Cama L. J., Birzin E. T. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006. V. 16. P. 1468.

² Skommer J., Wlodkovic D., Matto M. et al. // *Leukemia Res.* 2006. V. 30. P. 322.

³ Hockova D., Keough D. T., Janeba Z. et al. // *J. Med. Chem.* 2012. V. 55. P. 6209.

⁴ Kalla R. M. N., Choi J.-S., Yoo, J.-W., Byeon S. J., Heo M. S., Kim I. // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. V. 76. P. 61.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕРКАПТОПРОИЗВОДНЫХ ТОЛУОЛА В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

**А. В. Охлобыстина, В. Ф. Абдулаева,
А. О. Охлобыстин, Н. Т. Берберова**

ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»
Россия, г. Астрахань, sanikohl@gmail.com

В последнее время все больший интерес вызывают ионные жидкости – соли с объемными органическими катионами, обладающие рядом уникальных свойств. Известно, что ионные жидкости зарекомендовали себя как эффективные экстрагенты для очистки углеводородных жидкостей^{1,2}. Кроме того, они являются отличными проводниками и безопасны для окружающей среды. Соединив все эти свойства, в работе нами предлагается использовать токопроводящий экстракт в качестве среды синтеза ценных ароматических соединений серы, в том числе меркаптопроизводных толуола.

В работе исследованы ионные жидкости имидазолиевого и пиридиниевого типа: $[\text{BuPy}]\text{BF}_4$, $[\text{1-Bu-4-MePy}]\text{BF}_4$, $[\text{1-Bu-3-MeIm}]\text{PF}_6$. В результате процесса экстракции молевой смеси $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH} + \text{C}_7\text{H}_{16}$ была получена ионная жидкость, загрязненная меркаптаном. Далее в загрязненную жидкость добавляли субстрат – толуол ($E_{\text{па}} = 2,68 \text{ В}$). В результате электролиза смеси $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ с толуолом в ионной жидкости при постоянном потенциале окисления $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ (1,9 В) через 17 мин образуется новый пик меркаптопроизводного толуола ($E_{\text{па}} = 2,37 \text{ В}$) (см. рис. 1), выход по току которого составил 38%.

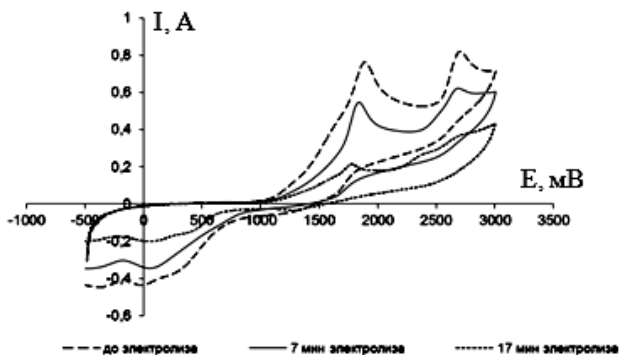


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы процесса электролиза $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ с толуолом в среде $[\text{BuPy}]\text{BF}_4$: CH_3Cl (1:1), Pt – рабочий электрод

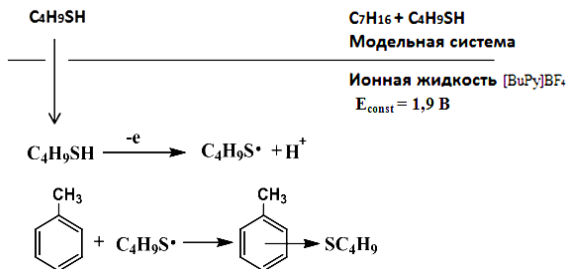


Рис. 2. Система взаимодействия модельного топлива с [BuPy]BF₄ с последующим вовлечением сернистых примесей в органический синтез

Продукты электролиза так же были идентифицированы методом хроматографии и ИК-спектроскопии.

Преимуществом использования ионных жидкостей является также то, что существует возможность контроля снижения тока субстрата в процессе электролиза и электрохимической идентификации образования продуктов реакции при потенциале выше 2 В, что невозможно при использовании фонового электролита в классических органических растворителях. Хлористый метилен добавляли в ионную жидкость с целью снижения вязкости последней, это увеличивало скорость диффузии молекул в растворе.

Для ионных жидкостей [1-Bu-4-MePy]BF₄ и [1-Bu-3-MeIm]PF₆ получены аналогичные результаты.

Принципиальная схема системы взаимодействия модельного топлива с ионной жидкостью с последующим вовлечением сернистых примесей в органический синтез представлена на рис. 2.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в работе, могут быть использованы для создания технологии переработки сернистых примесей через растворы ионных жидкостей с последующей их регенерацией. При этом могут быть получены меркаптопроизводные ароматических соединений, обладающие антиоксидантными свойствами и, являющиеся прекурсорами в синтезе ценных металлоорганических соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(№14-03-31930 мол_а).*

¹ Пат. 7553406 (2009). США / P. Wasserscheid // USPTO. 2009.

² Охлобыстина А. В., Охлобыстин А. О., Колдаева Ю. Ю. и др. // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 1868 – 1872.

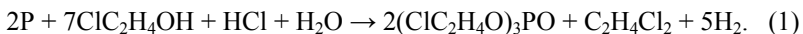
ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ТРИС-(2-ХЛОРЭТИЛ)ФОСФАТА**М. Ю. Берёзкин, В. В. Турыгин, А. П. Томилов**

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии»
Россия, г. Москва, v402t@yandex.ru

Возможность осуществления прямого электрохимического синтеза ряда эфиров фосфорной кислоты из элементного (красного) фосфора предложена в работе С. Л. Варшавского и А. П. Томилова¹. Необходимость разработки такого метода обусловлена тем, что традиционный химический синтез использует в качестве сырья оксихлорид фосфора, который получается хлорированием белого фосфора с последующим окислением кислородом трихлорида фосфора. В экономичном и пожаробезопасном варианте метод прямого электрохимического синтеза проработан для получения триэтилфосфата из белого фосфора².

Нами предложено получение прямым электрохимическим синтезом трис-(2-хлорэтил)фосфата из красного и белого фосфора и дана оценка преимуществ использования того или иного сырья.

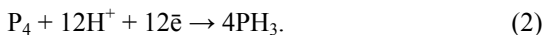
Получение трис-(2-хлорэтил)фосфата электрохимическим методом можно описать следующей обобщенной реакцией:



Реакция дана при условии присутствия в электролите воды. Как видно из уравнения, участие в реакции воды позволяет снизить как количество образующегося побочного продукта – дихлорэтана, так и расход хлористого водорода. Однако в случае избытка воды наблюдается образование кислых продуктов, например, бис-(2-хлорэтил)фосфорной кислоты. Экспериментально установлен состав электролита с содержанием воды, позволяющий снизить потери хлористого водорода на 40% по сравнению с безводным.

Процесс изучен в бездиафрагменном фильтр-прессном электролизере при плотностях тока в интервале от 0,03 до 0,2 А/см² и температурах от 5 до 35 °С. При использовании белого фосфора применялся отдельный реактор для растворения фосфора. Это дает возможность регулировать концентрацию растворенного фосфора в электролите путем дозированной подачи из реактора насыщенного раствора белого фосфора. В работе выход по току растворения фосфора определяли по убыли его веса, а для определения выхода по веществу проводили выделение готового продукта. Выход по току растворения фосфора для красной и

белой модификаций составляет около 90%. Выход по веществу в обоих случаях достигает 80% и снижается при повышении температуры. С участием белого фосфора возможно протекание побочной реакции:



Наличие фосфина в отходящих газах фиксировалось с помощью газовой хроматографии, а также по качественной реакции с раствором сульфата меди.

При использовании красного фосфора образования фосфина не наблюдалось во всем диапазоне изученных параметров, вероятно, в связи с электрохимической неактивностью этой полимерной модификации элемента.

Таким образом, применение красного фосфора имеет ряд преимуществ: красный фосфор существенно безопаснее в обращении, находится непосредственно в электролите в виде суспензии, что не требует дополнительного реактора для растворения, делает процесс безопаснее и снимает необходимость контроля и очистки отходящих газов от токсичного фосфина. Однако красный фосфор получают из белого, вследствие чего он имеет более высокую стоимость, и потому данный метод может быть рекомендован только для малотоннажных производств, где экономия на мерах безопасности играет значимую роль.

¹ Варшавский С. Л., Томилов А. П., Смирнов Ю. Д. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1962. № 7. С. 598.

² Турыгин В. В., Томилов А. П. // Химическая технология. 2005. № 6. С. 9.

УДК 541.138.2+547

МЕТОД ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА НИТРОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ ИЗ ПОЛИНИТРОТОЛУОЛОВ

Л. В. Михальченко, М. Ю. Леонова, В. Н. Лейбзон, В. П. Гульятй

ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
Россия, г. Москва, mlv@ioc.ac.ru

Полинитробензойные кислоты представляют несомненный практический интерес. Из 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитробензойных кислот разработаны способы получения разнообразных гетероциклических систем, являющихся ценными полупродуктами для синтеза биологи-

чески активных веществ, исходных соединений для получения красителей и полимеров. Как в лабораторных условиях, так и в промышленности нитробензойные кислоты чаще всего получают окислением соответствующих нитротолуолов, применяя для этого значительные количества окислителей и концентрированных кислот. Задачей настоящего исследования являлось создание практически безотходного способа получения 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитробензойных кислот с высоким выходом по веществу и току на примере окисления трудно окисляемых соединений – 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитротолуолов, который может быть использован не только в лабораторных условиях, но и предложен для технологических разработок.

В качестве медиатора для обеспечения эффективного электроокисления нитротолуолов нами использована редокс-система $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, обладающая очень высоким окислительным потенциалом в концентрированной (40...80%) азотной кислоте. Электроокисление проводили в электролизере, на платиновом аноде при плотности тока 180...700 $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$. На основании полученных данных¹ были определены оптимальные и наиболее технологически приемлемые условия получения полинитробензойных кислот: 0,3...0,7 М раствор соли кобальта в 60...70% HNO_3 , температура 30...35 °С. В случае 2,4,6-тринитротолуола, окисляющегося при наиболее высоких потенциалах, удалось достичь выхода по веществу 97% и замкнуть цикл по окислителю и концентрированной кислоте. Поскольку потенциал регенерации Co^{3+} близок к потенциалу выделения кислорода в данных условиях, выход по току не превышал 70%.

¹ Пат. № 2485093 (Россия) / Михальченко Л. В., Леонова М. Ю., Лейбзон В. Н., Гулятья В. П., Тартаковский В. А. 2013.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

3.1. ПЛЕНАРНЫЙ ДОКЛАД

УДК 544.654.076.324.4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН, ИХ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Л. Г. Колзунова, М. А. Карпенко

ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН»
Россия, г. Владивосток, kolzunova@ich.dvo.ru

Электрохимические методы имеют большие потенциальные возможности для синтеза новых материалов. Нами разработан способ изготовления мембран для баромембранной фильтрации методом электрополимеризации (ЭП). Баромембранные процессы широко применяются в различных областях науки и техники. Они считаются критическими технологиями XXI века, поэтому потребность в разнообразных по свойствам мембранных материалах чрезвычайно высока. При этом актуально как расширение номенклатуры мембран, так и создание новых способов их получения. Существующие технологии изготовления мембран трудоемки и многостадийны, поэтому не случаен интенсивный поиск более совершенных методов их производства. Запатентованный нами способ изготовления полиметилолакриламидных мембран для ультрафильтрации (УФ), первапорации и обратного осмоса технологически прост, одностадийн, общее время синтеза мембран не превышает 5...10 минут¹.

Возможности использования любого нового материала определяются как степенью изученности его свойств, так и набором методик контроля и оценки его характеристик. Для мембранных материалов первоочередной задачей является определение формы и размеров пор, проницаемости, установление структурных и морфологических особенностей, которые в совокупности регламентируют транспортные и разделительные свойства. При этом чрезвычайно важность приобретает разработка методов тестирования и сертификации мембран в реальных условиях их эксплуатации (набухшая матрица), которые позволяли бы оценивать характеристики мембран быстро и с высокой степенью достоверности. Традиционные методы определения структуры и пористости материалов не всегда подходят для набухающих мем-

бран. Поэтому нами предложен комплекс методик, позволяющих получать достоверные характеристики.

Наиболее информативным методом определения структуры мембран является микроскопия. Однако к использованию микроскопических методов надо подходить осторожно, поскольку, во-первых, они не всегда позволяют исследовать мембранный материал в реальных условиях синтеза и эксплуатации (набухшее в воде состояние). Во-вторых, при использовании этих методов велика вероятность искажения реальной структуры полимера вследствие особенностей подготовки образцов. Например, при использовании сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в процессе напыления электропроводящего слоя либо под воздействием электронного пучка образец может претерпевать повреждения. Другая проблема СЭМ – высушивание влажных образцов в вакууме. В этом случае капиллярные силы также могут привести к изменению структуры полимера. То есть при использовании СЭМ для изучения строения мембран исследования проводятся в условиях, далеких от реальных условий их формирования и эксплуатации. В отличие от СЭМ, атомная силовая микроскопия (АСМ) не требует вакуумной сушки образцов и напыления электропроводящего слоя. Механические повреждения полимера иглой при полуконтактном АСМ методе съемки минимальны. Тем не менее, этот метод позволил нам получить удовлетворительные микрофотографии лишь при исследовании высушенных на воздухе пленок, поскольку набухшие образцы вследствие неоднородности микрорельефа по высоте профиля повреждались иглой и не давали четкой картины изображения. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) позволила получить информацию о диаметре пор набухших в электролите мембран, однако такие исследования потребовали сложной аппаратурной подготовки.

Поскольку СЭМ, СТМ и АСМ «видят» только поверхность образца, а что происходит чуть глубже – не визуализируется, для получения более полной и реальной информации мы применили дополнительно оптическую микроскопию (ОПМ). ОПМ позволяет исключить внешнее воздействие и изучать полимерные мембраны, как в сухом, так и в набухшем состоянии, не деформируя их и не изменяя физического состояния. Метод позволяет «видеть» не только поверхность, но и заглянуть внутрь объекта, т.е. реализуется принцип томографии. В качестве ОПМ использовали метод высокоразрешающей видеомикроскопии в сочетании с дифференциальным интерференционным контрастом (VE-DIC). Поскольку исследуемая пленка полимера бесцветна и прозрачна в воде, мы использовали режим контрастирова-

ния. При этом исходили из того, что иногда объекты невидимы не потому, что малы, а потому, что их коэффициент преломления мало отличается от коэффициента преломления окружающей среды (в нашем случае вода). Применение VE-DIC в сочетании с элементами электронного видеосиления увеличило разрешающую способность светового микроскопа до 10 нм, сделав доступными для наблюдения частицы, которые по своим параметрам находятся в промежутке между частицами, наблюдаемыми в электронном и в обычном световом микроскопе. В процессе VE-DIC первичное изображение, формируемое микроскопом с дифференциально-интерференционным контрастом, преобразуется видеокамерой, соединенной с микроскопом, в видеосигнал, который передается на видеопроцессор, где происходит его обработка. Далее обработанный сигнал передается на монитор для наблюдения.

Комплексные микроскопические исследования позволили установить, что электросинтезированные полимерные мембраны имеют двухслойную пористую структуру. На поперечном срезе пленки (рис. 1) видны два слоя, которые разграничены друг от друга и оптически контрастируются. Тонкий оптически плотный слой формируется на стороне пленки, прилегающей к катоду. За ним следует более толстый матричный слой, обращенный к раствору.

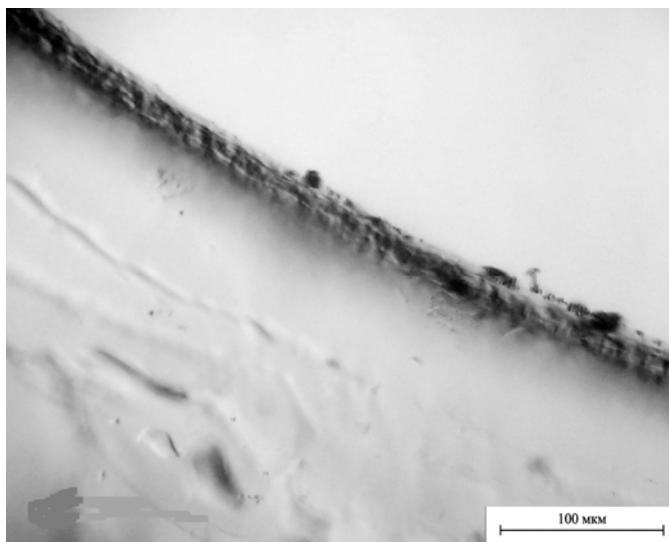


Рис. 1. Микрофотография поперечного среза мембраны (ОПМ):
 $E_k = -1,16$ В, время синтеза 10 мин; состав раствора (моль/дм³): акриламид – 3,
формальдегид – 7, хлорид цинка – 0,1

Толщина прикатодного слоя набухшей пленки изменяется от 2 до 10 мкм в зависимости от времени электролиза. Основной прирост толщины пленки осуществляется за счет матричного слоя. Через 5...10 мин электрополимеризации скорость роста как прикатодного слоя, так и пленки в целом, резко замедляется и практически прекращается. Оптимальное время формирования мембраны 3...5 мин. Повышение концентрации $ZnCl_2$ от 0,05 моль/дм³ до 0,2 моль/дм³ приводит к увеличению общей толщины пленки, что связано с ростом скорости ЭП. Добавление в мономерную композицию N,N'-метилена-диа-акриламида приводит к жесткой сшивке полимера и уменьшению общей толщины мембраны. Полислоистое строение мембраны хорошо согласуется с приведенной в работе² моделью электрохимического формирования пленки, в соответствии с которой различие в плотности структуры слоев объясняется особенностями механизма ЭП.

Различие в яркости фиксируемых слоев связано с тем, что более темный слой является и более плотным. Косвенным подтверждением этого служат данные оптической фотометрии: прикатодный слой сильнее ослабляет световой поток, нежели матричный. Более высокая плотность прикатодного слоя является следствием наличия в нем гораздо меньших по размерам пор, чем в матричном слое. Дополнительным подтверждением различной плотности слоев служит тот факт, что электросинтезированные мембраны имеют тенденцию скручиваться прикатодной стороной внутрь, т.е. в сторону более плотного и жесткого прикатодного слоя.

Таким образом, электросинтезированные полимерные пленки являются асимметричными. При этом очевидно, что именно прикатодный плотный слой будет определять селективные свойства формируемой мембраны. Матричному же слою отводится роль подложки. Морфологически эти два слоя сильно различаются. Прикатодный слой имеет явно выраженную шероховатость, тогда как матричный слой более гладкий. Шероховатость прикатодного слоя полимера увеличивается с повышением содержания $ZnCl_2$ в композиции. Аналогичное влияние оказывает рост катодного потенциала в интервале -1,09... -1,2 В. После отслоения от подложки микрогеометрия полимерной поверхности немного выравнивается за счет набухания пленки и увеличения ее линейных размеров. Коэффициент растяжения достигает 1,4.

Из рисунка 2 видно, что полимерная матрица имеет глобулярное строение. Размер глобул 50...300 нм. В местах соприкосновения глобул формируются поры. Размер пор зависит от диаметра глобул и определяется межглобулярным расстоянием внутри упаковки (1...50 нм).

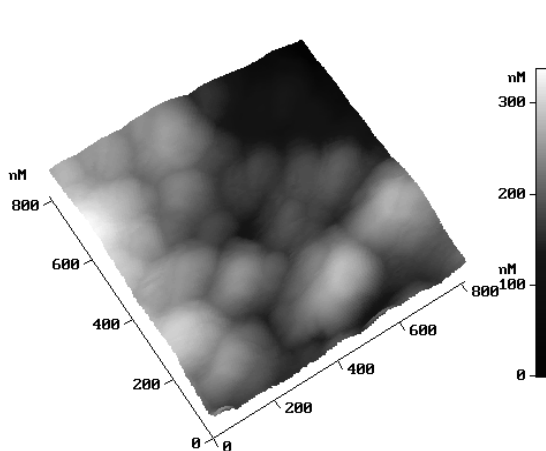


Рис. 2. Микрофотография прикатодной поверхности мембраны (АСМ):
 состав раствора, как на рис. 1; $E_k = -1,16$ В; время синтеза 5 мин

Структура пор мембран представляет собой систему плотно упакованных замкнутых сфер и подобна строению мембран, получаемых спеканием либо методом инверсии фаз с нодулярной (зернистой) структурой внешнего слоя. Фактором, лимитирующим скорость и селективность фильтрации, является диаметр наиболее узких участков каналов.

Установлено, что полимерные мембраны имеют аморфнокристаллическую структуру, которая пронизана порами, ориентированными параллельно друг к другу и по нормали к поверхности мембраны.

Полученные результаты хорошо согласуются с установленными фильтрационными³ и капиллярно-структурными⁴ характеристиками мембран.

Методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии исследованы особенности потенциостатического формирования полиметилолакриламидной пленки на катоде. Установлено, что процесс нестационарен во времени, вследствие чего пленка имеет сложную структуру. Полимер электрохимически устойчив в области потенциалов $0,5 \dots -0,7$ В (х. с. э.) и не содержит электроно- и ионообменных функциональных групп, способных подвергаться редокс-превращениям в этой области потенциалов.

Синтезированная пленка является полупроницаемой и обладает ультрафильтрационными характеристиками. Диффузионная подвиж-

ность деполяризаторов в пленке ниже, чем в растворе, и определяется природой и свойствами перемещающихся в электрическом поле частиц и соотношением размеров ионов деполяризатора и пор пленки. Общая пористость мембран составляет 88...99%, что выше, чем у мембран, изготовленных традиционными методами. Такой показатель пористости обеспечивает исследуемым мембранам высокую производительность. Сравнение результатов оценки радиусов пор мембран различными методами показало, что наиболее точным способом является метод, основанный на определении электрического сопротивления ультрафильтров и скорости протекания жидкости через мембрану (3...78 нм). Способ позволяет проводить тестирование мембран в реальных условиях их функционирования (набухшее состояние, давление раствора). Установлена зависимость радиусов пор от режимов электрополимеризации и составов мономерной композиции.

Исследована возможность использования электрохимически синтезированных мембран ЭХМ для очистки сточных вод от красителей и в технологии извлечения солей фитиновой кислоты (ФК) из отходов производства риса. Установлено, что использование ультрафильтрации (УФ) позволяет уменьшить расход реагентов в 1,2 раза и сократить более чем в 60 раз общее время извлечения производных ФК, проводить глубокую очистку растворов от белковых и других органических и неорганических примесей, повышать белизну солей в 15 раз и получать продукты высокой степени чистоты. Показаны преимущества ЭХМ мембраны над стандартными (УАМ-150). Использование ЭХМ оказывает также стерилизующий эффект, повышает степень очистки ФК, позволяет увеличить скорость фильтрации в 10 – 100 раз без снижения основных качественных показателей продукта. Определено распределение микроэлементов между фазами и установлено, что Fe, Mg, Mn, Ca, Zn концентрируются в осаждаемой соли, тогда как K и Na преимущественно переходят в раствор, Cu содержится только в жидкой фазе, а Pb, Sn, Al, Ag полностью отсутствуют. Исследовано влияние pH на чистоту и выход продукта: эти показатели оптимальны при pH = 7,5. Предложена технологическая схема извлечения солей ФК с применением УФ.

Разработан способ УФ концентрирования, разделения и очистки экстрактов арабиногалактана (АГ) от фенольных примесей, дигидрокверцетина (ДКВ) и ионов металлов. Установлено, что ультрафильтрация одновременно с очисткой позволяет проводить фракционирование АГ: в фильтрат переходят низкомолекулярные фракции АГ, общее содержание которых не превышает 1...2,5%. Определены оптималь-

ные условия ультрафильтрации, позволяющие делать технологию рентабельной.

Методом ОПМ установлено, что исходный экстракт содержит примеси двух типов: микробные и частицы кристаллической структуры. Флокулирование позволяет удалить микробную составляющую. С помощью лазерного анализатора определены размеры частиц (1,2...1,4 мкм) и массовая доля (процентное содержание) примесей в исходном экстракте АГ, флокулированном растворе и конечном продукте. После флокуляции содержание примесей уменьшается в 1,2, а после ультрафильтрации – в 1,6 раза.

Определены оптимальные условия ультрафильтрации. Разработана технология получения очищенного сухого продукта из экстрактов АГ комплексным методом с использованием флокуляции, ультрафильтрации и распылительной сушки. Запатентован способ промышленного получения АГ высокой степени чистоты⁵. Проведена апробация метода на опытно-промышленной установке. Анализ опытно-промышленной партии АГ показал, что действительно наряду с концентрированием, при ультрафильтрации происходит дополнительная очистка АГ от ДКВ, который практически полностью переходит в фильтрат. Содержание тяжелых металлов в сухом остатке концентрата меньше предельно допустимого уровня.

¹ Пат. 1560280 (Россия) / Коварский Н. Я., Колзунова Л. Г., Калугина И. Ю. 1993.

² Колзунова Л. Г. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 388.

³ Колзунова Л. Г., Супонина А. П. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. С. 1466.

⁴ Kolzunova L. G., Barinov N. N. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2002. V. 374. P. 746.

⁵ Пат. 2 256 668 (Россия) / Бабкин В. А., Колзунова Л. Г., Медведева Е. Н. и др. 2005.

3.2. СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 541.138

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОРФИНА МАГНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА

О. И. Истакова, Д. В. Конев^{*}, М. А. Воротынцева^{*,,***}**

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Россия, г. Москва, oistakova@gmail.com

^{*}Институт проблем химической физики РАН

Россия, г. Черноголовка, dk@icp.ac.ru

^{**}Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Россия, г. Москва, mivo2010@yandex.com

^{***}Институт молекулярной химии Университета Бургундии
Франция, г. Дижон

Большой практический интерес имеют электроактивные материалы, получаемые путем введения порфиринового макроцикла в состав пленки сопряженного полимера в виде противоиона или его ковалентным связыванием. Недавно был разработан высокоэффективный метод синтеза незамещенного порфирина – порфина магния MgP^1 , благодаря чему впервые были получены соответствующие гомополимеры порфина магния $rMgP$ с оригинальными оптическими и электрическими свойствами^{2,3}, на их основе и другие полипорфины⁴. Поэтому углубленное изучение механизма синтеза исходной пленки $rMgP$ приобретает особую значимость, так как ее свойства во многом определяют характеристики всех получаемых полипорфинов.

На основании данных косвенных методов (ИК спектры, масс-спектрометрия растворимой части полимерной пленки) высказана гипотеза², что процесс электроокисления MgP при низком потенциале протекает с образованием полимерной структуры с одинарными мезомезо связями между порфиновыми блоками (рис. 1). С целью получения прямых экспериментальных данных о процессе полимеризации в нашей работе измерялся выход по току процесса образования и редокс-переходов $rMgP$ с использованием метода электрохимического кварцевого микробаланса (EQCM).

Измерения проводили в трехэлектродных ячейках в ацетонитрильном растворе $TBAPF_6$ на потенциостате Элинс Пи-50PRO3. Рабочим электродом выступал кварцевый кристалл с напыленным платиновым покрытием, имеющий резонансную частоту около 5 МГц.

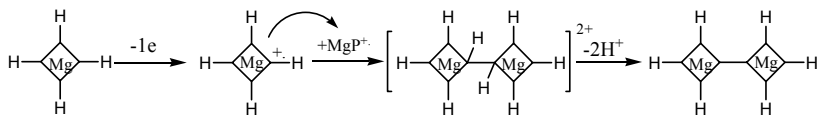


Рис. 1. Схема образования димера в процессе полимеризации порфина магния окислением мономерного порфина магния
 (показаны в явном виде атомы Н в мезо-положениях магниевых-порфиновых циклов, последние даны схематически в виде квадратов вокруг ионов Mg)

В результате установлено, что при окислении MgP в указанных условиях на образование одного мономерного звена затрачивается примерно два электрона, что означает наличие в полимерной цепи двух одинарных связей этого звена с соседними циклами. Так как реакционно-активными и у порфина магния, и его катион-радикалов являются мезо-атомы углерода в макроцикле, то можно сделать вывод, что указанные две связи мономерного звена имеют мезо-мезо характер. Поэтому этот результат свидетельствует об образовании линейной структуры полимера, возможно, с наличием зигзагов, тогда как образование двумерной решетки мезо-мезо связанных порфиновых циклов исключается полученными экспериментальными данными.

Выход по току процесса превращения исходного мономера в полимерную пленку на поверхности электрода оказался близким к единице. Была также рассчитана степень заряжения полимерной цепи при варьировании потенциала полипорфиновой пленки в фоновом электролите. Определена область потенциалов, при которых полипорфиновая цепь существует в незаряженном состоянии, и исследовано влияние природы фонового электролита. Получены количественные данные о потоках ионов электролита между раствором и пленкой в ходе изменения потенциала электрода, компенсирующих заряд полимерной цепи в различных редокс-состояниях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
 Российского фонда фундаментальных исследований
 (проект 12-03-01119-а).*

¹ Dogutan D. K., Ptaszek M., Lindsey J. S. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 5008.

² Vorotyntsev M. A., Konev D. V., Devillers C. H. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 6703.

³ Vorotyntsev M. A., Konev D. V., Devillers C. H. et al. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 3436.

⁴ Konev D. V., Devillers C. H., Lizgina K. V. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 122. P. 3.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА, ДОПИРОВАННОГО СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. М. Иванова, Е. А. Соболева, Я. А. Висурханова

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
Республика Казахстан, г. Караганда, katya_6@mail.ru

В электрохимических системах для модификации поверхности электродов большое внимание уделяется электропроводящим полимерам с допантами различной природы, повышающими их электропроводные свойства. Наибольшей популярностью пользуются полианилин (ПАни), обладающий окислительно-восстановительной активностью, электронной и ионной проводимостью, парамагнитными свойствами, химической стабильностью, и его металлсодержащие композиты.

В данной работе ПАни-металлические композиты, применены для активации катода в электрогидрировании *n*-нитроанилина (*n*-НА). Композиты ПАни + MeCl₂ (Me = Co, Ni, Cu) без и с химическим восстановлением катионов металлов были синтезированы *in situ* процесса окислительной полимеризации анилина (окислитель – пероксидисульфат аммония) в солянокислой среде. В качестве восстановителей использованы боргидрид натрия (БН) и гидразингидрат (ГГ). Строение, фазовый состав и морфологические особенности полученных композитов исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию *n*-НА проведены в диафрагменном электролизере с горизонтально расположенным медным катодом, на который наносился 1 г композита, в спиртово-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и 30 °С; анод – платиновая сетка. Согласно выполненным хроматографическим анализам, основным продуктом гидрирования *n*-НА является *n*-фенилен-диамин, имеющий широкое применение в различных отраслях промышленности.

Из приведенных в таблице данных следует, что электрохимическое восстановление *n*-НА (на Cu катоде) проходит с относительно невысокими средней скоростью гидрирования (*W*) и степенью превращения (α) гидрируемого вещества. При применении гидрохлорида ПАни несколько повышается только конверсия *n*-НА. Из Ni-содержащих ПАни-композитов более интенсивно и с увеличенными значениями α гидрирование *n*-НА осуществляется на композитах ПАни, допированного NiCl₂ в обоих исходных соотношениях к анилину.

1. Электрокаталитическое гидрирование *n*-НА на композитах ПАни + MeCl₂ (без и с восстановлением катионов металлов)

Композиты	Содержание Me в 1 г композита	W, см ³ H ₂ / мин (α = 0,25)	η, % (α = 0,25)	α, %
Сu-катод	–	3,5	31,7	64,4
ПАни · HCl	–	3,6	33,3	76,4
ПАни+NiCl ₂ (1:1)	0,059	4,1	38,1	82,6
ПАни+NiCl ₂ (1:2)	0,151	4,3	41,0	87,7
ПАни+NiCl ₂ (1:1) – БГН	0,152	3,7	35,1	79,0
ПАни+NiCl ₂ (1:2) – БГН	0,151	3,6	32,8	80,9
ПАни+NiCl ₂ (1:1) – ГГ	0,140	2,6	22,9	61,1
ПАни+NiCl ₂ (1:2) – ГГ	0,218	3,0	27,8	71,5
ПАни+CuCl ₂ (1:1)	0,054	5,8	55,2	96,3
ПАни+CuCl ₂ (1:2)	0,174	6,3	60,4	96,5
ПАни+CuCl ₂ (1:1) – БГН	0,198	4,7	28,0	84,7
ПАни+CuCl ₂ (1:2) – БГН	0,294	4,8	44,9	93,4
ПАни+CuCl ₂ (1:1) – ГГ	0,219	5,2	50,0	86,6
ПАни+CuCl ₂ (1:2) – ГГ	0,349	4,9	48,3	99,5
ПАни+CoCl ₂ (1:1)	0,068	2,7	25,0	62,7
ПАни+CoCl ₂ (1:2)	0,147	2,6	25,0	79,4
ПАни+CoCl ₂ (1:1) – БГН	0,043	3,3	30,6	68,5
ПАни+CoCl ₂ (1:2) – БГН	0,334	3,5	31,7	69,4
ПАни+CoCl ₂ (1:1) – ГГ	0,240	3,2	24,9	69,1
ПАни+CoCl ₂ (1:2) – ГГ	0,216	2,9	27,3	78,7

Композиты с микро- и наночастицами никеля, полученные с использованием восстановителей, оказались мало или практически неактивными в этом процессе. Это же можно сказать и обо всех содержащих ПАни-композитах – как с меньшим, так и с более высоким содержанием металла (которое определено с помощью комплексометрического титрования).

Заметно лучшую каталитическую активность в электрогидрировании *n*-НА проявили все композиты ПАни, допированного CuCl₂, и особенно с CuCl₂ без восстановления. Полученные результаты объяснены по данным РФ-анализа, из которых следует, что в композитах ПАни+CuCl₂ после гидрирования присутствуют кристаллические фазы меди, формирующиеся в результате электрохимического восстановления ее катионов. Композиты ПАни с NiCl₂ и CoCl₂ после гидрирования *n*-НА имеют в своем составе только гидроксиды металлов. Меньшая каталитическая активность композитов ПАни с MeCl₂ с химическим восстановлением катионов металлов может быть обусловлена их образованием по типу «ядро в оболочке».

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ КАТОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

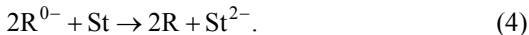
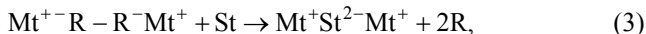
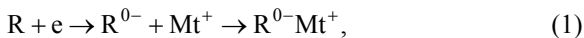
А. П. Карпинец

ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет»
Украина, г. Донецк, kaf_OND@mail.ru

Актуальная проблема электрохимической полимеризации (ЭХП) – поиск новых каталитических систем, потенциалы (E) редокс-превращений которых ниже E разряда большинства виниловых мономеров. В данной работе в роли инициаторов использованы кетильные анион-радикалы R^{0-} и интермедиаты на их основе, генерированные при $E = E_{1/2}^1 R$ в системе: R – мономер (стирол St, метилметакрилат MMA) – апротонный растворитель – $MtClO_4(Mt^+ : Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+)$ или $(C_4H_9)_4NClO_4$. В качестве сред применяли диметилформамид, диэтилформамид, диметилсульфоксид, диметилацетамид, ацетонитрил, пропиленкарбонат и гексаметилфосфортриамид (ГМФА).

Для установления топографии катодных процессов, механизма и кинетики последующих химических реакций, а также структуры образующихся высокомолекулярных соединений применяли: вольтамперометрию на стационарном электроде и ВДЭК, ЭПР-, ЯМР (1H , ^{13}C)-, ИК-, УФ-спектроскопию, масс-спектрометрию, квантово-химические расчеты.

Для ЭХП St выявлена последовательность стадий:



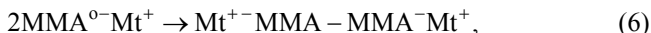
Генерированные на катоде R^{0-} инициатора соединяются с катионами лития, натрия, калия и рубидия в довольно стабильные ионные пары $R^{0-}Mt^+$. Затем следует их димеризация, которой, по данным квантово-химических расчетов, благоприятствует значительная локализация спиновой плотности на атоме кислорода R^{0-} . Лимитирует скорость ЭХП перенос двух электронов от димерного карбаниона к мономеру (3). Одностадийному восстановлению St способствует его

система сопряжения. В случае катионов Cs^+ и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ ассоциация с R^{0-} и димеризация не имеют места, а инициирование ЭХП St осуществляется по реакции (4) с полной регенерацией R.

Каталитическая активность кетильных анион-радикалов в реакции (4) и их димеров в процессе (3) возрастает в ряду: 2-ацетилнафталин < 2-фуральдегид < 2-ацетилантрацен < *n*-хлорбензальдегид < бензофенон < 9-флуоренон < *n*-бромбензальдегид, обусловленном влиянием полярного, индукционного и стерического эффектов заместителей².

Скорость анионного роста «живущих» полимерных цепей St возрастает в последовательности: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, а также с увеличением донорного числа растворителя и конкурирующей сольватации катионов фонового электролита. При этом *E* генерации R^{0-} снижаются по мере уменьшения радиуса Mt^+ и увеличения акцепторного числа среды³.

ЭХП MMA в присутствии $\text{MtClO}_4(\text{Mt}^+ : \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+)$ в среде всех изученных растворителей, за исключением ГМФА, осуществляется по реакциям (1), (5), (6); на фоне CsClO_4 и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ – по иному механизму (1), (7), (8):



В среде ГМФА ЭХП MMA независимо от природы фона иницируется по реакциям (1), (7), (8). Дальнейший рост макромолекул, по данным влияния ингибиторов и изучения кинетики процесса, происходит по анионному механизму с образованием «живущих» полимеров. В экологическом аспекте важны полная регенерация инициатора R и отсутствие его фрагментов в полученных полимерах.

¹ Карпинец А. П. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 215. [Karpinets A. P. // Russ. J. Electrochem. 2004. V. 40. P. 217].

² Карпинец А. П. // Украинский химический журн. 2003. Т. 69. С. 60.

³ Карпинец А. П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 496. [Karpinets A. P. // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P. 499].

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ
ПЛЕНКАМИ ПОЛИПОРФИНА КОБАЛЬТА,
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

К. В. Лизгина^{*}, Д. В. Конев^{}, М. А. Воротынецв^{*,**}**

^{*}Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Россия, г. Москва, ks09@inbox.ru

^{**}Институт проблем химической физики РАН
Россия, г. Черноголовка, mivo2010@yandex.com

Благодаря своим уникальным химическим, физико-химическим и биохимическим свойствам порфириновые системы являются объектом пристального изучения последние десятилетия¹. Вследствие этого большой интерес представляет их иммобилизация на поверхностях твердых электродов в виде электроактивной пленки для последующего использования в качестве электрокатализаторов и сенсорных устройств, что и определяет актуальность настоящей работы.

В последние годы были получены первые представители нового семейства электроактивных материалов, представляющих собой полимеры из порфиновых мономерных звеньев, соединенных либо одинарными мезо-мезо связями («полипорфины типа I», рMP-I), либо тремя (мезо-мезо и двумя бета-бета) связями («полипорфины типа II», рMP-II)^{2,3,4}. В качестве координированных ионов внутри порфиновых циклов (M) выступали лишь Mg^{+2} , H^+ или Zn^{+2} , не обладающие редокс-активностью.

Целью данной работы являлась разработка метода получения полипорфинов кобальта, рCoP-I и рCoP-II, на основе полимерной пленки рMgP-I на поверхности электродов (платинового и стеклоуглеродного) методом ионного обмена. Такой непрямой метод является предпочтительным по сравнению с полимеризацией мономера CoP, так как мономер MgP обладает низким потенциалом окисления, при этом потенциал окисления CoP намного выше, это приводит к образованию низкосопряженной структуры с мезо-бета и (или) бета-бета связыванием соседних мономерных звеньев.

В настоящей работе предложен метод получения пленки рСоР-I через стадию внедрения кобальта в пленку рMgP-I, а также методика проведения окислительной трансформации рСоР-I с последующим получением конденсированной структуры с тремя связями между соседними порфиновыми циклами (рСоР-II), обладающей высокой проводимостью в диапазоне потенциалов более 3 В. Наличие кобальта в структуре материала подтверждено методами циклической вольтамперометрии и РФЭС.

Обнаружен каталитический эффект модифицированных пленками рСоР-I и рСоР-II электродов в реакции электровосстановления кислорода как в нейтральных, так и щелочных водных растворах. Установлено, что в щелочном водном растворе потенциал полуволны электровосстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с пленкой р-СоР-I становится на 200 мВ положительнее (с рСоР-II – на 150 мВ) по сравнению с немодифицированным стеклоуглеродом и приближается по этому показателю к платине.

Таким образом, получены новые электроактивные материалы и продемонстрирована возможность их применения в качестве бесплатиновых электрокатализаторов реакции восстановления кислорода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 12-03-01119-а).*

¹ Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. (Eds.) // The Porphyrin Handbook. 2000. V. 1 – 20.

² Konev D. V., Devillers C. H., Lizgina K. V. et al // Electrochim. Acta. 2014, doi 10.1016/j.electacta.2013.10.004.

³ Vorotyntsev M. A., Konev D. V., Devillers C. H. et al // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 6703 – 6714.

⁴ Vorotyntsev M. A., Konev D. V., Devillers C. H. et al // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 3436 – 3442.

ВЛИЯНИЕ АНИОНА ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СОЛИ НА ПРОЦЕСС ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИДНОГО КОМПОЗИТА С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ

Е. В. Щитовская^{*}, Л. Г. Колзунова^{*}, Е. Д. Григорьева^{}**

^{*} ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН»

Россия, г. Владивосток, schitivskaya.ev@dvfu.ru

^{**} Дальневосточный федеральный университет

Россия, г. Владивосток

Среди полимерных композитов, формируемых методом электрополимеризации (ЭП), особый интерес представляют композитные материалы, содержащие включение наночастиц металлов в полимерную матрицу, полученную ЭП акриламида (АА), формальдегида (Ф), N,N'-метиленабисакриламида (МБАА). Инициатором полимеризации служит хлорид цинка¹.

Для формирования металл-полимерных композитных материалов, обладающих разнообразными функциональными свойствами (проводимость, селективность, каталитическая активность), на ряду с платиной² могут быть использованы и другие благородные металлы: серебро, палладий, золото. Однако при использовании, например, серебра возникают трудности, связанные с нерастворимостью (хлорид серебра) или слабой растворимостью (сульфат серебра) солей данных металлов в воде. Это делает невозможным использование хлорида цинка в качестве косвенного инициатора полимеризации. В связи с этим возникла необходимость выяснить влияние аниона цинковой соли на возможность и скорость инициирования ЭП.

Проведены исследования, выявляющие возможность инициирования полимеризации АА и его производных сульфатом и нитратом цинка, кинетика и динамика процессов и некоторые свойства полученных материалов.

Изучение вольтамперных характеристик компонентов мономерных композиций и их взаимодействие в присутствии хлорид-, сульфат- и нитрат-ионов показало, что замещение аниона цинковой соли на сульфат- и нитрат-ионы приводит к смещению потенциала максимума в сторону более отрицательных катодных потенциалов. Добавление хитозана (ХТЗ) слабо сказывается на изменении пика плотности тока для сульфатного электролита в области пленкообразования, но значительно повышает ток максимума для хлоридного состава, что может быть связано с тем, что ХТЗ вводится в форме гидрохлоридной соли.

Показано, что при добавлении платинохлористоводородной кислоты к растворам электролитов происходит увеличение плотности тока в области $-400 \dots -800$ мВ. Особенно это сказывается в сульфатном электролите. Для выяснения причины данного явления, было исследовано влияние рН на вольтамперные характеристики платинохлористоводородной кислоты. Обнаружено, что указанная область потенциалов чувствительна к изменениям кислотности среды, поэтому при проведении синтеза полимерных пленок полимер | Pt необходим строгий контроль рН раствора.

Установлено, что сульфат и хлорид цинка являются эффективными инициаторами сополимеризации АА и его производных. Действия хлорида и сульфата цинка как инициаторов электрополимеризации сопоставимы по скорости формирования и качеству покрытия. Использование нитрата цинка в данной композиции является неэффективным вследствие высокого катодного потенциала ЭП.

Полимерное покрытие, полученное из сульфатного электролита, более плотное, упругое и лучше сохраняет форму, чем из хлоридного. Как показали измерения водопоглощающей способности, набухаемость пленки из сульфатного электролита на 2,5% ниже, чем из хлоридного, а количество выделившегося при электролизе металлического цинка меньше на 5%.

Проведены вольтамперные исследования электродов, модифицированных полимерными пленками. Установлено, что все пленки, как с включением частиц платины, так и без нее, электрохимически устойчивы в интервале потенциалов $+1000 \dots -1000$ мВ. Показано, что такие пленки проницаемы для деполяризатора – ферроцианида калия, но модификация электрода пленкой лимитирует диффузию вещества к поверхности металла, что более характерно для покрытий, сформированных из сульфатного электролита, вследствие более плотного покрытия.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке
Научного фонда ДВФУ
(проект 12-03-12003-13 ДВФУ и грант ДВО РАН 12-1-П8-14).*

¹ Колзунова Л. Г., Щитовская Е. В., Григорьева Е. Д. // Матер. Всерос. конф. «Электрохимия и экология» / ДГУ. Махачкала, 2011. С. 51.

² Колзунова Л. Г., Щитовская Е. В. // Материалы 4-й междунар. конф. «HighMatTech-2013». Киев, 2013. G 83. С. 291.

**ЭЛЕКТРОГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНА
НА БЕНЗОГУАНОАМИНО-
И МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТАХ**

**Г. К. Тусупбекова, Н. М. Иванова, Я. А. Висурханова,
Д. С. Избастенова**

Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан
Республика Казахстан, г. Караганда, dom_dariya@mail.ru

Полимеры, содержащие в основной цепи циклическую группировку *s*-триазина, давно привлекают внимание исследователей. Большой интерес к таким полимерам вызван, прежде всего, их повышенной термостойкостью, обусловленной ароматическим характером *s*-триазинового цикла. К политриазинам относятся и такие полимеры, как меламинаформальдегидные и гуанаминаформальдегидные смолы. Данные полимеры находят широкое применение в мебельной, электротехнической, текстильной промышленности, в производстве пластических масс и др.

Нами предпринята попытка изучения композитов бензогуанамино- и меламинаформальдегидных (БГАФ, МФ) полимеров с солями металлов и наночастицами металлов на проявление ими каталитической активности в процессе электрогидрирования циклогексанона (ЦГ). Хлориды металлов (II) (Ni, Co, Cu) введены в полимеры БГАФ и МФ в процессе их поликонденсации с формальдегидом. Методом *in situ* также были получены композиты с микро- и наночастицами металлов путем восстановления катионов металлов боргидридом натрия и гидразингидратом. Для получения более водостойких материалов синтезированные композиты термически обработаны при 180 °С.

Электрокаталитическое гидрирование ЦГ с применением для активации катода композитов БГАФ и МФ проведено в следующих условиях: католит – 60 мл 2 %-го раствора NaOH; катод – Cu пластина с видимой поверхностью $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, плотно прилегающая ко дну электролизера; анолит – 20%-й раствор NaOH; анод – Pt сетка; сила тока – 1,5 А; температура – 30 °С. Масса катализатора – 1 г, механически наносимого на поверхность катода. Основным продуктом гидрирования ЦГ является вторичный спирт – циклогексанол, который имеет практическое применение как полупродукт в производстве адипиновой кислоты, как растворитель масел, восков, полимеров.

На Cu катоде (без нанесения катализатора) гидрирование ЦГ проходит с незначительной скоростью ($W = 0,9 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин.}$) и невысокой степенью превращения исходного вещества ($\alpha = 22\%$).

Из Ni- и Co-содержащих БГАФ-композитов наиболее высокую каталитическую активность показали композиты БГАФ + MeCl_2 (в соотношении мономер/ MeCl_2 , равном 1:2), синтезированные с применением NaBH_4 : $W = 2,2$ и $3,2 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин}$, $\alpha = 78$ и 83% , соответственно для Ni- и Co-композитов. Однако более интенсивно и с высокой конверсией ЦГ гидрировался с применением композитов БГАФ + CuCl_2 (1:2), причем как без, так и с химическим восстановлением (гидразингидратом) катионов меди: $W = 3,2$ и $3,4 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин}$, $\alpha = 92$ и 98% . При этом следует отметить большую сорбционную способность БГАФ в отношении катионов меди, чем катионов никеля и кобальта, а также присутствие кристаллических фаз CuO в составе композита БГАФ + CuCl_2 (1:2) после гидрирования ЦГ. Кроме того, на рентгеновских дифрактограммах (ДРОН-2) композитов БГАФ с MeCl_2 , восстановленных $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до гидрирования, идентифицируются кристаллические фазы металлов (Ni, Co, Cu) и гидроксидов Ni и Co.

В сравнении с БГАФ сорбционная способность МФ-полимера оказалась выше в отношении ко всем трем рассматриваемым металлам. Гидрирование ЦГ осуществлялось более интенсивно на МФ-композитах, особенно с применением композитов МФ + MeCl_2 , восстановленных боргидридом натрия: $W = 4,5$, $4,2$ и $3,6 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин}$, соответственно для Ni-, Co- и Cu-композитов. При этом на Cu-содержащих композитах были получены максимальные значения конверсии ЦГ.

Рентгеновские дифрактограммы композитов МФ + NiCl_2 и МФ + CoCl_2 (без восстановления) после гидрирования ЦГ демонстрируют присутствие слабовыраженных пиков кристаллических фаз $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и более четких пиков для $\text{Co}(\text{OH})_2$, которые образуются под воздействием водно-щелочной среды католита. В случае композита МФ + CuCl_2 (1:1) после гидрирования ЦГ РФ-анализы показывают наличие кристаллических фаз, отнесенных к комплексу $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В составе МФ-композита с большим содержанием CuCl_2 (1:2) присутствуют также кристаллические фазы меди и ее оксидов (CuO и Cu_2O), формирующиеся в результате электрохимического восстановления катионов меди из ее хлорида и комплексных соединений с функциональными группами МФ-полимера в процессе гидрирования ЦГ. Наблюдаемый каталитический эффект МФ-композитов с CuCl_2 обусловлен, по-видимому, формированием этих кристаллических фаз на поверхности частиц полимера.

**ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ
ПОИАНИЛИН / ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТ
В ПРИСУТСТВИИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО
СОПОЛИМЕРА**

**О. В. Ярмоленко, К. Г. Хатмуллина, С. В. Курмаз,
В. П. Грачёв, О. Н. Ефимов**

Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка, ouam@icp.ac.ru

Методом электрохимической импедансной спектроскопии исследовано поведение границы полианилин (ПАни) / полимерный гель-электролит (ПГЭ) на основе сшитого полиметилметакрилата и жидкого органического электролита: 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате с добавками сверхразветвленного полимера (СРП).

Пленки полимерного гель-электролита получали *in situ* методом радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА) и диметакрилата триэтиленгликоля в среде жидкого электролита (70 мас. %) с добавками СРП – сополимера ММА и метакриловой кислоты (весовое соотношение 10:1), разветвленного диметакрилатом этиленгликоля. Проводимость ПГЭ достигала 9×10^{-4} См/см при 20 °С¹.

При исследовании границы ПАни / ПГЭ при наложении различной амплитуды переменного тока от 50 до 1000 мВ показано, что ее сопротивление меняется в зависимости от формы полианилина. При увеличении напряжения происходит переход одной формы ПАни в другую, что видно по изменению цвета электрода на ИТО-подложке.

Наибольшее сопротивление на границе ПАни / ПГЭ достигается при наложении потенциала 50 мВ, когда ПАни находится в исходном состоянии изумрудинового основания (синего цвета), а наименьшее – при наложении потенциала 1000 мВ, когда ПАни находится в промежуточном состоянии перед переходом его в пернигранилин со степенью превращения больше 0,5 (лиловый цвет). Сопротивление на границе ПГЭ с полуокисленной солью изумальдина (зеленого цвета) находится в промежуточном интервале значений сопротивлений.

Таким образом, чем выше проводимость формы полианилина, тем ниже сопротивление на его границе с гель – электролитом с добавками СРП.

¹ Ярмоленко О. В., Хатмуллина К. Г., Курмаз С. В. и др. // Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 281 – 287.

**4. ПРИКЛАДНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
И ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ
ОЧИСТКА ВОДЫ**

4.1. ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 541.13

СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В МИРЕ С 2010 г.

В. В. Турыгин, А. П. Томилов

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии»
Россия, г. Москва, v402t@yandex.ru

Электрохимия органических соединений (ЭХОС), как наука, изучающая превращения органических веществ под действием электрического тока, в настоящее время переживает возрождение. В нашей стране наибольшее развитие ЭХОС получила во второй половине прошлого столетия. С предыдущего нашего исследования¹ количество публикаций возросло в несколько раз. Следует, правда, отметить, что возрастание числа естественнонаучных публикаций является общемировой тенденцией. Для сбора информации проведен поиск на сайтах www.sciencedirect.com, www.academic.research.microsoft.com, <http://scholar.google.ru>, по ключевым словам «electrochemistry, electrochemical synthesis, electrosynthesis, electrolysis and organic» за период 2010 – 2014 гг. Оценить направления проводимых исследований можно по дополнительным ключевым словам (рис. 1 и 2). Основным журналом, публикующим исследования по ЭХОС, является *Electrochimica Acta*. Публикации в других периодических изданиях представлены в существенно меньшем количестве (рис. 3).

Значительное количество исследований посвящено электродам, мембранам и составам электролитов для топливных элементов, использованию углеродных нанотрубок, окислению органических веществ на допированных бором алмазных электродах. Большая доля публикаций относится к синтезу пленок из электропроводящих полимеров, в том числе композитов с наночастицами металлов, сополимеров с поликислотами, интерполимерных комплексов. Уникальные характеристики таких пленок делают их перспективными для ряда современных применений: электрохромные устройства, сенсоры и биосенсоры.

Большое количество публикаций по ионным жидкостям связано с их использованием в химических источниках тока и топливных элементах. Применение их для электросинтеза, как показывает практика, упирается в проблему вязкости среды, которую решают введением растворителя².

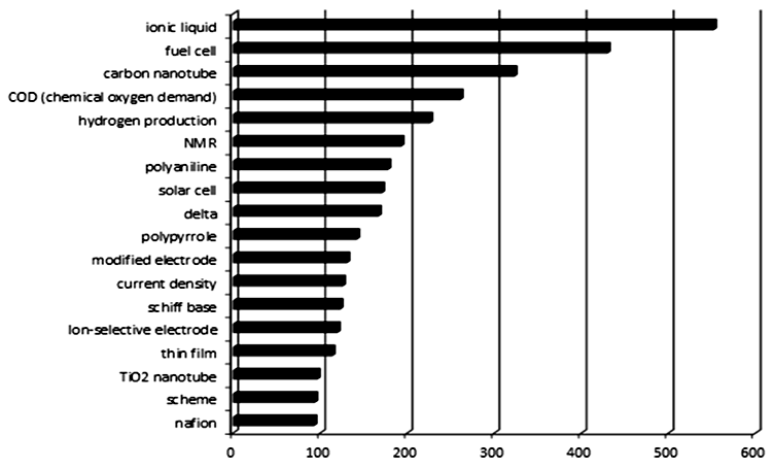


Рис. 1. Наиболее часто встречающиеся дополнительные ключевые слова при поиске на сайте www.sciencedirect.com за период 2010 – 2014 гг. по ключевым словам: electrochemistry, electrochemical synthesis, electrosynthesis, electrolysis and organic

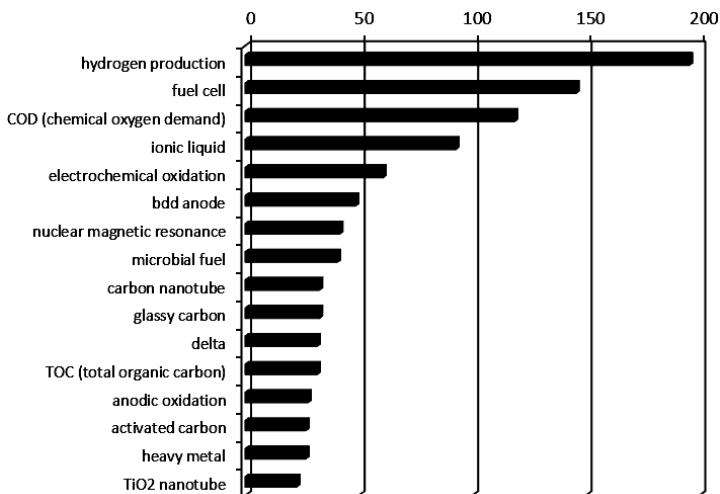


Рис. 2. Наиболее часто встречающиеся дополнительные ключевые слова при поиске на сайте www.sciencedirect.com за период 2010 – 2014 гг. по ключевым словам: electrochemistry and organic

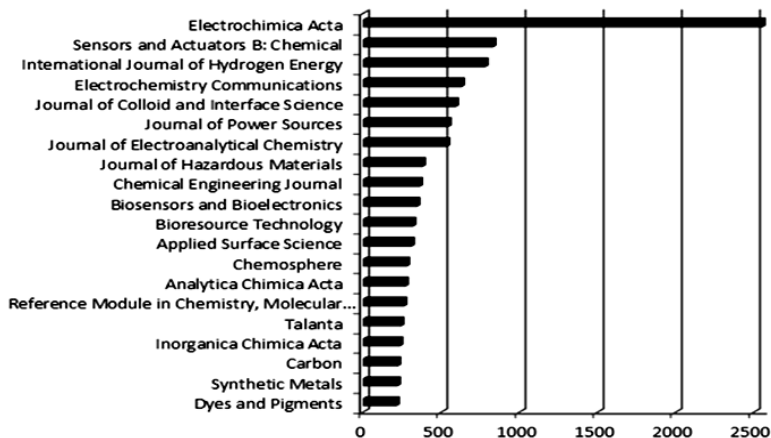


Рис. 3. Распределение публикаций в периодических изданиях при поиске на сайте www.sciencedirect.com за период 2010 – 2014 гг. по ключевым словам: electrochemistry, electrochemical synthesis, electrosynthesis, electrolysis and organic

В результате использование растворителя существенно снижает преимущество ионных жидкостей и сближает такие смеси с классическим вариантом: растворитель + фоновый электролит.

На фоне сохранения основного количества публикаций по вышеуказанным темам в последние годы появилась новая область науки на стыке микробиологии и электрохимии (рис. 4). Недавним открытием является то, что под действием электрического тока можно направлять метаболизм микроорганизмов по нужному пути. Биоэлектрохимические системы используются для превращения органических (и неорганических) веществ, выработки электроэнергии и биоочистки. Так, активно изучается получение ацетата и оксобутирата из CO_2 , этанола из ацетата и др.³

Вопросы электрохимического синтеза органических веществ находятся на втором плане, но и в этой области наблюдается заметный прогресс. В последние годы изучаются несколько новых типов катализаторов-переносчиков, таких как катион-радикалы триариламинов и триарилимидазолов, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) и другие N-оксил-радикалы⁴. Развитие получает электросинтез в двухфазных системах, гетерогенный электрокатализ. Углубляется понимание механизмов переноса электронов в реакциях органических соединений. Для моделирования промышленных процессов используются электрохимические микрореакторы (электролизеры)⁵.

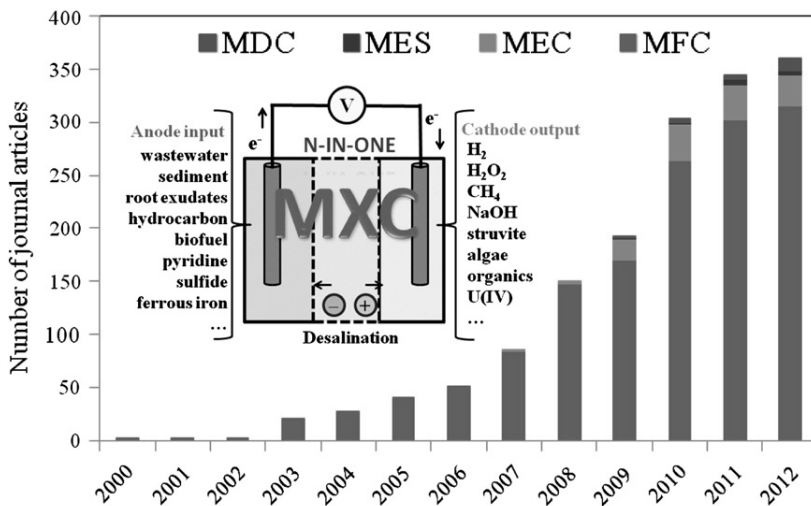


Рис. 4. Количество журнальных публикаций на 1.07.2013 г. при поиске на сайте www.scopus.com по ключевым словам: microbial fuel cell (MFC), microbial electrolysis cell (MEC), microbial electrosynthesis (MES), microbial desalination cell (MDC)⁶

¹ Томилов А. П., Турыгин В. В., Каабак Л. В. Развитие исследований в области электрохимии органических соединений в 2000 – 2006 гг. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 10. С. 1164 – 1181.

² Bornemann S., Handy S. T. Synthetic organic electrochemistry in ionic liquids: the viscosity question // *Molecules*. 2011, 16. P. 5963 – 5974 (DOI:10.3390/molecules16075963).

³ Rabaey K., Rozendal R. A. Microbial electrosynthesis – revisiting the electrical route for microbial production // *Applied and industrial microbiology*. 2010. V. 8. P. 706 – 716 (DOI:10.1038/nrmicro2422).

⁴ Francke R. and Little R. D. Redox catalysis in organic electrosynthesis basic principles and recent developments // *Chem. Soc. Rev.* 2014. 43. P. 2492 – 2521. (DOI: 10.1039/C3CS60464K).

⁵ Bouzek K. et al. / Microstructured reactor for electroorganic synthesis // *Electrochimica Acta*. 2010.55. P. 8172 – 8181. (DOI:10.1016/j.electacta.2010.05.061).

⁶ Wang H., Ren Z. J. A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology // *Biotechnology Advances*. 31. 2013. P. 1796 – 1807. (DOI: 10.1016/j.biotechadv.2013.10.001).

ЭЛЕКТРОЛИЗ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

А. Б. Килимник

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»
Россия, г. Тамбов, ga3to@yandex.ru

Приведены результаты анализа литературных источников (монографий, статей и патентов отечественных и зарубежных авторов), посвященных теоретическим и практическим вопросам электрохимического получения органических и металлорганических соединений на переменном токе.

Показано, что электролиз на переменном токе позволяет решить ряд экологических проблем, которые неизбежно возникают при использовании традиционных химических технологий (использование солей тяжелых металлов приводит к их накоплению в целевом продукте и требует дополнительных стадий очистки; остатки токсичных катализаторов в целевом продукте вызывают серьезные экологические проблемы; окисление хлором часто приводит к образованию продуктов переокисления и большому расходу щелочи; процесс окисления нитритом натрия в кислой среде приводит к образованию больших количеств токсичных оксидов азота).

Описаны разработанные нами экспериментальные установки для изучения влияния различных параметров синтеза на выход и качество целевого продукта, а также технологические схемы процессов электролиза на переменном токе.

Обсуждены результаты исследования зависимости технологических параметров синтеза 2,2'-(добензтиазолил)дисульфида от частоты и асимметрии синусоидального переменного тока и объяснено влияние асимметрии переменного тока на выход целевого продукта по току.

Показано, что данные исследования влияния частоты переменного тока на выход целевого продукта позволяют найти молекулярную массу комплекса, участвующего в электродном процессе, и, с учетом состава реакционного раствора, установить его формулу.

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

ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ

А. А. Конарев

ФГУП «Государственный научный центр "НИОПИК"»
Россия, г. Москва, konarev.niopik@gmail.com

Одной из основных задач химической технологии является разделение и очистка химических веществ. Особенно этот вопрос актуален в синтезе фармацевтических субстанций и биопрепаратов. Электро-мембранная технология – электродиализ – является более эффективной и экономичной по сравнению с традиционными методами очистки и разделения.

Более 20 лет в ОАО «Фармстандарт-Лексредства» используют электродиализную технологию очистки реакционных масс таурина от неорганических солей (сульфата и сульфита натрия) и непрореагированной исходной аминоэтилсерной кислоты. Таурин является ценной фармацевтической субстанцией, из которой производят лекарственные препараты, в частности, глазные капли «Тауфон», для лечения сердечно-сосудистых заболеваний «Дибикор».

Процесс электродиализа реакционных масс таурина осуществляют в промышленном электродиализаторе «Родник-3М», собранном из последовательно расположенных анионообменных (МА-40) и катионообменных (МК-40) мембран. Рабочая поверхность ионообменных мембран составляет 34 м². Производительность электродиализной установки по выделенному фармакопейному таурину составляет 2,0...2,5 кг/ч, а энергоемкость процесса – 2,5...3,1 кВт·ч/кг. Продолжительность эксплуатации анионообменных мембран составляет 3 года с промежуточной их регенерацией и очисткой.

Внедрение этой технологии в производство таурина позволило:

– получать фармакопейный таурин с содержанием основного вещества не ниже 99,5%;

– исключить следующие стадии техпроцесса: упаривание реакционной массы таурина; обработку кристаллического осадка кипящей концентрированной соляной кислотой; фильтрацию и упаривание солянокислого раствора таурина; одну перекристаллизацию таурина из воды; фильтрацию от активированного угля;

– исключить применение ядовитых и агрессивных реагентов, а, следовательно, не требуется замены технологического оборудования;

– исключить ядовитые газообразные выбросы (хлористый водород) и громоздкую систему их улавливания, что приводит к экономии производственных площадей;

– сократить количество сточных вод в 3,5–4,0 раза, а также этилового спирта.

Другим примером использования электродиализа в промышленном масштабе в течение 10 лет является его применение в производстве туберкулинов (биологически активная фракция белков, выделенная из культурального фильтрата возбудителя туберкулеза) на Курской биофабрике. В этом случае электродиализная технология используется для очистки растворов туберкулинов от остаточных количеств сульфата аммония (4,0...4,5%). При этом, как и для очистки растворов таурина, электродиализ раствора туберкулинов осуществляли в промышленном электродиализаторе «Родник-3М». Производительность электродиализной установки по очищенному раствору туберкулинов составляет 140...175 $\text{дм}^3/\text{ч}$, а энергоемкость процесса – 280...300 $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$ при плотности тока 1,0 $\text{А}/\text{дм}^2$. Эксплуатационный срок службы анионообменных мембран составлял 3 года, как и в производстве таурина.

Использование этой технологии позволило интенсифицировать процесс обессоливания растворов туберкулинов (вместо 48...50 часов по существующей технологии – диализа через сосисочную оболочку, процесс электродиализа протекает за 2...4 часа), сократить количество сточных вод в 18 – 20 раз, повысить качество целевого продукта вследствие более глубокого обессоливания раствора по сравнению с диализом и улучшить условия труда за счет механизации процесса, что способствовало резкому снижению попадания алергизирующих белков в рабочую зону. Электродиализная технология очистки растворов туберкулинов оригинальна и защищена патентом Российской Федерации¹.

Применение традиционных методов очистки октанатриевой соли окта-4,5-карбокситалоцианина кобальта (синтетического препарата «Терафтал» нового поколения для каталитической «темновой» терапии онкологических заболеваний) от остаточных хлоридов (1,0...1,5%) и низкомолекулярных органических примесей (пиромеллитовой кислоты) связано с многочисленными и продолжительными промывками продукта на нутч-фильтре с репульпацией, которые нередко не обеспечивали нормативное содержание хлоридов (< 0,1%). Электродиализ проводят в электродиализаторе специальной конструкции, спроектированным и изготовленным в ФГУП «ГНЦ "НИОПИК"». Технологическая схема процесса приведена на рис. 1.

Внедрение электродиализа растворов частично нейтрализованной октакарбоновой кислоты фталоцианина кобальта на Опытном заводе ФГУП «ГНЦ "НИОПИК"» позволило механизировать и существенно

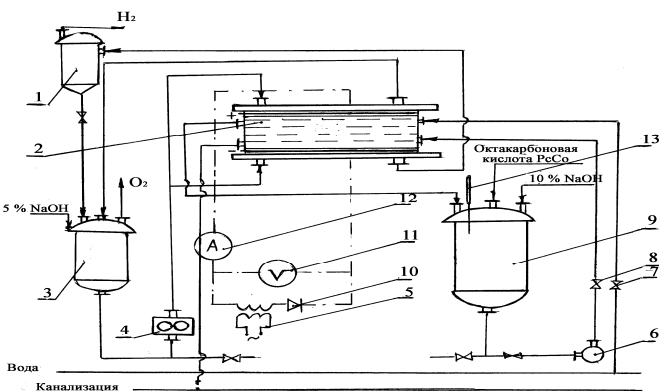


Рис. 1. Технологическая схема опытной установки электролиза растворов натриевой соли октакарбокситефталоцианина кобальта на Опытном заводе ФГУП «ГНЦ "НИОПИК"»:

- 1 – фазоразделитель католита от водорода; 2 – электролизатор;
- 3 – промежуточная емкость для «промывного раствора» электродных камер;
- 4 – шестеренчатый насос для циркуляции промывного раствора;
- 5 – регулировочный трансформатор; 6 – центробежный насос для циркуляции натриевой соли октакарбокситефталоцианина кобальта;
- 7 и 8 – регулировочные вентили; 9 – промежуточная емкость для натриевой соли октакарбокситефталоцианина кобальта;
- 10 – выпрямитель; 11 – вольтметр; 12 – амперметр; 13 – термометр

интенсифицировать процесс очистки (4,5...12 часов против 250...270 часов по обычной технологии), обеспечивая при этом необходимое качество препарата, а также улучшить условия труда за счет механизации процесса. Эта технология оригинальна и защищена патентом РФ².

Синтетический дорогостоящий гидрохлорид 5-аминолевулиновой (5-амино-4-оксопентановой) кислоты (АЛК) находит широкое использование в медицине для фотодиагностики и фотодинамической терапии злокачественных опухолей различной локализации, а также для лечения кожных заболеваний неопухоловой природы. Для очистки от неорганических примесей (хлорида аммония) некондиционной АЛК с содержанием не более 93,0%, полученной каталитическим способом при пониженной активности катализатора или электрохимическим путем, а также выделенной из маточных фильтратов, нами разработана электролизная технология, которая будет внедрена на Опытном заводе ФГУП «ГНЦ "НИОПИК"». Для освоения этой технологии в производственных условиях создана опытно-промышленная электролизная установка с усовершенствованным электролизатором, спроектированным и изготовленным в ФГУП «ГНЦ "НИОПИК"».

Разработке электродиализной технологии выделения АЛК из отходов производства предшествовала обстоятельная работа по изучению процесса электродиализа растворов АЛК с низким содержанием основного вещества 70...92% на пилотной установке, так как традиционными методами очистки – даже многократной перекристаллизацией не представляется возможным увеличить содержание АЛК, выделенной при переработке маточников, с 80...85 до 94...96%.

В зависимости от условий электродиализной очистки (продолжительности процесса, плотности тока) и содержания основного вещества в «отходной» АЛК суммарный выход технической АЛК по веществу по стадиям электродиализа и выделения из раствора изменяется от 55,0 до 75,0%. Низкий выход (55,0%) АЛК по веществу, очевидно, связан с использованием более высокой плотности тока – 2,0 А/дм². Поэтому электродиализ растворов АЛК предпочтительно проводить при плотности тока не выше 1,5 А/дм². Средний выход технической АЛК с содержанием основного вещества 94...96% в расчете на загруженный «отходный» продукт составляет 65...70%. При этом около 5% технической АЛК теряется на стадиях кристаллизации и фильтрации при выделении АЛК из очищенного раствора. Эти потери не учитываются в расчете выхода технической АЛК по веществу. На электродиализной пилотной установке из отходов производства выделено 3,05 кг очищенной технической АЛК с содержанием от 94,0 до 97,8%.

Кроме того, электродиализная технология, разработанная нами, успешно применялась для очистки реакционных растворов полиэтиленгликолевого эфира хитозана, используемого в медицине и косметике, от гидроксида и ацетата натрия³.

Таким образом, наш опыт многолетнего промышленного использования электродиализной технологии в производствах различных субстанций для лекарственных средств и биопрепаратов показывает перспективность и высокую эффективность такого технического подхода для решения актуального вопроса очистки получаемых реакционных растворов фармацевтических продуктов, приводящего к созданию более экономичных, экологически чистых и интенсифицированных технологических процессов.

¹ Пат. 2031656 Российская Федерация. Способ получения туберкулина. 1995, БИ № 9.

² Пат. 2304582 Российская Федерация. Способ получения натриевой соли окта-4,5-карбокситаллоцианина кобальта. 2007, БИ № 23.

³ Пат. 2266915 Российская Федерация. Способ получения полиэтиленгликолевого эфира хитозана. 2005, БИ № 36.

4.2. СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 66.081.6-278

ЭЛЕКТРОСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ ОПМ-К

В. Л. Головашин

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»
Россия, г. Тамбов, geometry@mail.nnn.tstu.ru

При наложении электрического поля равновесные характеристики полимерных мембран изменяются, так как электрическое поле во-первых вызывает поляризацию материала активного слоя мембраны (что приводит к изменению количества активных центров адсорбции), во-вторых структурирует разделяемый раствор, в-третьих электрическое поле является дополнительной движущей силой трансмембранного переноса¹. При отсутствии электрического поля, равновесный коэффициент распределения достаточно просто определить экспериментально, однако в случае композитных мембран данная задача существенно усложняется, в связи с неопределенностью толщины активного разделяющего слоя. С достаточной для инженерных расчетов точностью равновесный коэффициент распределения активного слоя мембраны можно определить как разницу между коэффициентом распределения мембраны с активным слоем и коэффициентом распределения пористой подложки, активный слой с которой удален механическим путем. Результаты этих экспериментов показаны на рис. 1.

Экспериментальные исследования по определению равновесного коэффициента распределения проводилась следующим образом: образец мембраны, обжимался в баромембранной установке плоскорамного типа, до постоянной производительности, дистиллированной водой. Затем помещался в герметичную термостатируемую емкость с раствором определенной концентрации на 24 часа. Образец извлекался из сосуда, с поверхности фильтровальной бумагой удалялся раствор, образец помещался в емкость с дистиллированной водой. Количество промывок определялось пределом определения концентрации в вымываемом растворе. Концентрация растворенного вещества в промывочном растворе определялась фотометрическим методом². Затем аналогичные эксперименты проводились с подложкой, с которой механически был удален активный слой, предварительно микрометром измерялись толщины мембраны и подложки.

После проведения экспериментов высчитывалась разность масс сорбированного мембраной и подложкой вещества, которая составляла количество вещества сорбированного активным слоем мембраны.

Эксперименты по определению электросорбционных характеристик мембран выполнялись в следующей последовательности: образец мембраны, обработанный, как описано выше, помещался в двухкамерную установку, снабженную электродами и мешалками. В обе камеры установки наливали раствор одинаковой, определенной концентрации. Затем на электроды подавали электрический ток известной плотности. Эксперимент продолжался в течение 24 часов, при этом установка термостатировалась. Затем, аналогично описанному выше, определяли концентрацию раствора в мембране. Исследования проводили при различных концентрациях исходного раствора и плотностях электрического тока.

На рисунке 1 представлены экспериментальные данные по сорбционной и электросорбционной емкостям мембраны ОПМ-К для водного раствора уротропина. Для расчета значений сорбционной и электросорбционной емкости мембран предложена следующая формула³:

$$C_m = bC_0^n \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \exp \left(\frac{i}{i_0} \right)^k, \quad (1)$$

где $C_{0,m}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и мембране, кг/м^3 ; T, T_0 – температура раствора и реперная (298 и 273 К) температура; плотность тока и реперная ($i_0 = 30 \text{ А/м}^2$) плотность тока; b, n, m, k – числовые коэффициенты (табл. 1).

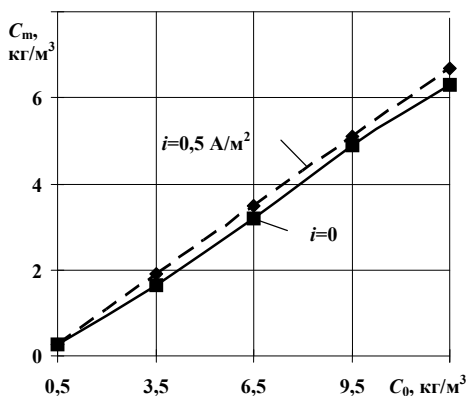


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные данные по сорбционным и электросорбционным характеристикам мембраны ОПМ-К: точки – эксперимент; линии – расчет. Прианодная мембрана

1. Значения числовых коэффициентов для расчета сорбционной и электросорбционной емкости мембран

b	N	m	k
0,48	0,99	4,22	4,50

Расхождение экспериментальных и рассчитанных по формуле (1) данных составляет менее 10%, что является достаточным для инженерных расчетов аппаратов и установок.

Из проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Наложение электрического поля сказывается на сорбционных свойствах мембраны ОПМ-К: для прианодной мембраны сорбционная емкость возрастает; вероятно, этот эффект связан с образованием на поверхности мембраны и в поровом пространстве дополнительных центров адсорбции, а также с замещением адсорбированных протонов водорода на положительно заряженные диссоциированные молекулы уротропина.

2. Полученные данные по электросорбционным и сорбционным характеристикам мембраны позволят уточнить математическое описание массопереноса и инженерные методы расчета электробаромембранных аппаратов и установок.

¹ Rubinstein I. Electro-Diffusion of Ions. Society for Industrial and Applied Mathematics Siam. Philadelphia, 1990. 254 p.

² Перегуд Е. А. Химический анализ воздуха (новые и усовершенствованные методы). Л.: Химия, 1976. 328 с.

³ Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977. 223 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА

В. В. Горланов, Т. А. Харламова, З. М. Алиев

ФГБОУ ВПО «Московский государственный горный университет»
Россия, г. Москва, GorlanovVV@bk.ru

Представленная технология может быть использована для очистки природных геотермальных вод ряда месторождений республики Дагестан. Исследуемые воды содержат фенол (до 50 мг/дм^3) и значительные количества хлоридов (до 15 г/дм^3 и более). В соответствии с действующими нормативными документами, такие воды после их использования для получения электроэнергии или обогрева помещений не могут быть сброшены в существующие сети канализации или водоемы без предварительной очистки^{1,2}.

Задача очистки природных геотермальных вод решается путем применения новейших энергоэффективных электрохимических систем и установок.

Разработанная технология позволяет очистить воды от механических примесей, фенола и сопутствующих ему органических соединений до ПДК.

Технологический цикл состоит из трех этапов: фильтрации, электрохимической деструкции и химического окисления.

Для фильтрации предлагается применять быстрые фильтры с целью минимизации потерь тепловой энергии очищаемых вод.

Электрохимическая деструкция фенола – основной этап очистки – осуществляется в проточном режиме в установках, состоящих из модульных диафрагменных реакторов³. При оптимальных условиях протекания процесса (50 мг/дм^3 фенола, свыше 2 г/дм^3 хлоридов и плотности тока 10 А/дм^2) обеспечивается степень электрохимической деструкции фенола до 98% при однократном пропуске вод через установку.

Химическое окисление необходимо для понижения концентрации фенола до ПДК. Фенол и сопутствующие ему соединения окисляются смесью оксидантов, получаемой электрохимическим путем из раствора хлорида натрия⁴. В процессе эксперимента было получено, что глубокое окисление фенола достигается при мольном соотношении концентраций фенол / смесь оксидантов свыше 3:1. Вторичного загрязне-

ния очищаемых вод продуктами окисления не наблюдается, поскольку в результате глубокого окисления фенола образуются CO_2 , H_2O и карбоновые кислоты, вещества совершенно не опасные для человека и живых организмов⁵. При этом было доказано, что вносимые оксиданты со временем теряют окислительную способность и не оказывают существенного влияния на качество и коррозионную активность очищаемых вод.

Очистку исследуемых вод предлагается осуществлять непосредственно перед их подачей на обогрев помещений. Данное решение принято с целью компенсации потерь электроэнергии, поскольку при электрохимической деструкции фенола значительное количество электроэнергии расходуется на нагрев пропускаемых вод. Эти потери могут быть возмещены в дальнейшем за счет передачи получаемой тепловой энергии обогреваемым помещениям.

Таким образом, основными достоинствами предлагаемой технологии является ее энергоэффективность при минимальных потерях тепловой энергии очищаемых вод, что достигается за счет реализации проточного режима очистки.

¹ Гаджиев А. Г., Курбанов М. К., Суетнов В. В. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана. М.: Недра, 1982.

² Мейланов Р. П., Алиев Р. М., Бойков А. М. и др. // Сборник статей Отдела энергетики и геотермомеханики ИПЦ ДНЦ РАН. Махачкала, 2002. 107 с.

³ Бахир В. М. Чистая вода России: декларации, реальность, перспективы // Водоснабжение и канализация. 2009. № 5–6. С. 120 – 128.

⁴ Гришков И. А., Козлов И. В., Харламова Т. А. Гипохлорит, хлор, раствор смеси оксидантов: обобщённый сравнительный анализ // Водоснабжение и канализация. 2013. № 7–8. С. 22 – 32.

⁵ Волгина Т. Н., Кукурина О. С., Новиков В. Т. Исследование деструкции фенола окислительным способом // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 41 – 44.

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ
КРАСИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОДЕ
ИЗ МАССИВА НАНОТРУБОК TiO₂**

А. Б. Исаев

ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»
Россия, г. Махачкала, abdul-77@yandex.ru

В настоящее время гетерогенные фотокаталитические процессы, являющиеся одними из технологий передовых окислительных процессов (advanced oxidation process), привлекают большой интерес исследователей, занимающихся проблемой удаления органических соединений из сточных вод¹. Диоксид титана является наиболее часто используемым материалом в качестве фотокатализатора, из-за его высокой фотоактивности, не токсичности, нерастворимости и относительной недороговизны².

Частным случаем фотокаталитических процессов является фотоэлектродоксидное окисление органических соединений. В последнее время TiO₂ в виде полых нанотрубок, полученных на титановой подложке, используется в процессе фотоэлектродоксидного окисления органических соединений³. Нанотрубки обычно получают путем анодного окисления титановой фольги в различных электролитах⁴.

Нами исследовано влияние давления кислорода на фотоэлектродоксидное окисление метилового оранжевого (МО) на нанотрубках TiO₂. Структура, морфология и физико-химические свойства образцов нанотрубок TiO₂ исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопии, получением энергодисперсионных спектров и рентгеновского анализа.

Как видно из рис. 1, пленка диоксида титана состоит из массива нанотрубок с диаметром около 70...100 нм и длиной примерно 2 мкм. Нанотрубки имеют открытую верхнюю часть.

Фотоэлектродоксидное окисление метилового оранжевого на нанотрубках диоксида титана охарактеризовано методом циклической вольтамперометрии в 0,1 М растворе Na₂SO₄, содержащем 100 мг/дм³ красителя метилового оранжевого, в темноте и при облучении УФ-светом.

Рассмотрено влияние давления кислорода на кинетические параметры процесса фотоэлектродоксидного окисления молекул МО. Для этого получали зависимость концентрации метилового оранжевого от времени фотоэлектролиза при различных давлениях кислорода и рассчитывали кинетические параметры процесса.

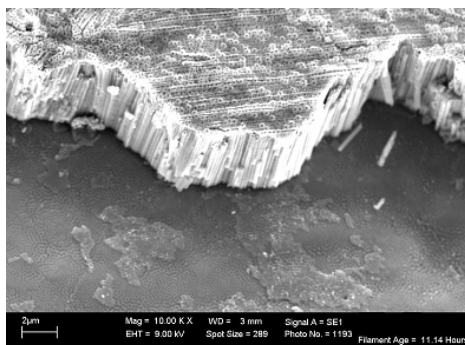


Рис. 1. Изображение поверхности электрода, полученное на сканирующем электронном микроскопе

Увеличение давления кислорода, соответственно концентрации растворенного кислорода способствует росту скорости фотоэлектрохимического окисления молекул МО. При фотоэлектрохимическом окислении метилового оранжевого под давлением кислорода происходит его электрохимическое восстановление. Образующиеся продукты катодного восстановления кислорода также способствуют увеличению скорости фотоэлектрохимического окисления метилового оранжевого.

На рисунке 2 представлена зависимость начальной скорости фотоэлектрохимического окисления метилового оранжевого от давления кислорода.

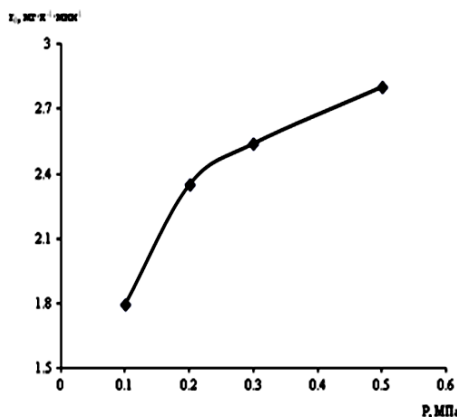


Рис. 2. Влияние давления кислорода на начальную скорость фотоэлектрохимического окисления МО:
 $[MO]_0 - 120 \text{ мг/дм}^3$; pH – 6,9–7,3; время – 60 мин

При повышении давления кислорода от 0,1 до 0,3 МПа начальная скорость реакции увеличивается более интенсивно, а дальнейшее повышение давления до 0,7 МПа приводит лишь к незначительному изменению начальной скорости реакции. Появление перегиба на кривой при давлении кислорода 0,2 МПа возможно связано конкурентной относительно кислорода адсорбцией продуктов фотоэлектрохимического окисления метилового оранжевого на поверхности фотоанода.

¹ Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahneman D. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 69.

² Gupta S. M., Tripathi M. // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. P. 279.

³ Gong D., Grimes C. A., Varghese O. K. et al // J. Mater. Res. 2001. V. 16. P. 3331.

⁴ Raja K. S., Gandhi T., Misra M. // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. P. 1069.

УДК 544.653.3.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНИЛИНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

А. Б. Исаев, З. М. Алиев, А. Х. Идрисова

ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»
Россия, г. Махачкала, abdul-77@yandex.ru

Анилин, как один из наиболее токсичных и биологически устойчивых загрязнителей сточных вод, оказывает негативное воздействие на окружающую среду. В результате осуществления различных технологических процессов из одного миллиона тонн производства анилина более шести тысяч тонн попадают в сточные воды.

Известные методы обезвреживания анилинсодержащих сточных вод (физико-химические, биологические) связаны с большими энергетическими затратами и изменением их состава в результате внесения химических реагентов. В связи с этим большой практический интерес представляет разработка эффективных технологий очистки анилинсодержащих сточных вод.

Большое внимание в настоящее время уделяется методам электрохимического окисления органических соединений с генерировани-

ем таких окислителей, как пероксид водорода, кислород и озон. В частности, интенсивно развиваются исследования процессов прямого электрохимического окисления органических соединений интермедиатами восстановления кислорода, сущность которых заключается в электрохимической генерации на катоде активных продуктов восстановления кислорода, обладающих высокой окислительной активностью. Перспективным с точки зрения экономии электроэнергии и эффективности процесса является осуществление электрохимического окисления органических соединений под давлением кислорода. В этом случае снижаются потери электроэнергии в результате устранения диффузионных ограничений подвода кислорода к поверхности электрода за счет повышения его растворимости под давлением.

Нами исследовано влияние давления кислорода на электрохимическое окисление анилина. Установлено, что концентрация анилина в растворе при осуществлении электролиза под давлением кислорода снижается быстрее по сравнению с проведением процесса при атмосферном давлении. Осуществление электролиза при атмосферном давлении приводит к снижению концентрации анилина на 34% от исходного содержания, при электролизе под давлением – до 76% при прохождении одного и того же количества электричества.

УДК 544.653.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОГИПЕРФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ДИ-(2-БЕНЗТИАЗОЛИЛ)ДИСУЛЬФИДА

В. Г. Казаков, С. И. Лазарев, А. Е. Стрельников

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»
Россия, г. Тамбов, vadim090777@mail.ru

В процессе электрохимического синтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида (альтакса) образуются промывные воды на стадии отмывки целевого продукта. Промывные воды содержат непрореагировавшие натриевую соль 2-меркаптобензотиазола и гидроксид натрия. Сбрасывать такие воды без предварительной очистки нельзя из экологических соображений. Кроме того, в них содержатся ценные вещества, которые могут быть вторично использованы в производстве альтакса. Эти обстоятельства требуют разработки способа разделения и очистки промывных вод и организации рецикла реагентов в производстве альтакса.

Нами использованы усовершенствованные методики исследований кинетических характеристик электрогиперфильтрационного разделения на экспериментальной электробаромембранной установке с применением промышленных мембран (МГА-95 и ESPA) при различных значениях рабочего давления (1,5...3 МПа) и при температуре 295 К. В качестве объектов исследования применялись реальные промышленные растворы производства альтакса. Обнаружено, что при повышении давления происходит рост удельной производительности установки, по-видимому, вследствие увеличения конвективного потока растворителя через мембрану. На основе результатов экспериментальных исследований была усовершенствована технологическая схема электрохимического синтеза альтакса, ранее представленная в работе¹, которая позволяет уменьшить расход реагентов при обработке растворов и уменьшить количество вспомогательных операций при получении целевого продукта.

В качестве мембранных аппаратов для практической реализации процесса могут использоваться разработанные нами новые перспективные конструкции электробаромембранных аппаратов.

¹ Бакунин Е. С. Электрохимический синтез 2,2'-дибензтиазолилдисульфида на переменном токе: Автореф. ... канд. дис. Саратов, 2013. 16 с.

УДК 621.357

ПРИМЕНЕНИЕ МОДУЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ДЛЯ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ

В. М. Бахир, Т. Б. Барабаш, В. И. Прилуцкий, Т. А. Харламова

ООО «Делфин Аква»

Россия, г. Москва, harlamova_tanya@list.ru

Широкую известность в России и за рубежом получили установки серии СТЭЛ для получения экологически чистых стерилизующих, моющих и дезинфицирующих растворов. С начала 90-х годов были разработаны портативные установки небольшой мощности (установки СТЭЛ первого поколения типа СТЭЛ-10Н-120-01), представляющие собой диафрагменные электролизеры, именуемые «активаторами».

В них электролизу подвергались разбавленные растворы электролитов (солей калия или натрия) или пресная вода. Образующийся в процессе электролиза анолит использовали как дезинфицирующее средство, а католит – в основном как моющее средство.

В настоящее время компанией ООО «Делфин Аква» выпускаются установки СТЭЛ-АНК-СУПЕР, которые позволяют получать нейтральный анолит АНК, названный авторами «Анолит АНК-СУПЕР». Концентрация в нем оксидантов не менее $0,5 \text{ г/дм}^3$, минерализация – до $0,9 \text{ г/дм}^3$, pH 5,0 – 6,0. Производительность установок – от 20 до $500 \text{ дм}^3/\text{ч}$, удельный расход электроэнергии $\sim 2 \text{ Вт}\cdot\text{ч/дм}^3$.

Анолит АНК-СУПЕР производится в установках СТЭЛ-АНК-СУПЕР на месте потребления и представляет собой электрохимически активированный водный раствор хлоркислородных и гидропероксидных оксидантов, синтезированный из водного раствора хлорида натрия. Он проявляет целый ряд новых свойств, которые отсутствуют у анолитов первых двух поколений, в частности его коррозионная активность выражена намного слабее, чем анолита АНК второго поколения, полученного в установке СТЭЛ-АНК-ПРО, не говоря об анолите АНК первого поколения из установки СТЭЛ-10Н-120-01. Анолит АНК-СУПЕР обладает очень хорошей моющей способностью, имеет весьма слабо выраженный запах хлоркислородных оксидантов, активно реагирует с этанолом, превращая его в надуксусную кислоту, не оставляет следов на гладкой поверхности после высыхания. Анолит АНК-СУПЕР может заменить более 99% всех дезинфицирующих средств, применяемых в лечебно-профилактических учреждениях, обеспечивая высокий уровень дезинфекции.

Анолит АНК сертифицирован под различными торговыми названиями во многих странах (более 30), включен в Европейский перечень средств, разрешенных для обработки эндоскопов (European Society of Gastrointestinal Endoscopy Nurses and Associates, ESGE Guidelines Committee), и успешно используется в Голландии для обеззараживания питьевой воды. Установки типа СТЭЛ уже сейчас находят применение не только в медицинских учреждениях, но и в других отраслях промышленности (в пищевой, в ветеринарии, в коммунальном и сельском хозяйстве). Сфера применения электрохимически активированных растворов постоянно расширяется, например в США их используют для повышения сохранности пищевых продуктов (зелени на прилавках магазинов, мяса, рыбы, морепродуктов и пр.)^{1, 2}.

Для удовлетворения потребности крупных городов в обеззараживании питьевой воды выпускаются установки АКВАХЛОР, представляющие собой генераторы хлора, образующегося при электролизе концентрированного раствора (280...300 г/дм³) хлорида натрия. Эти установки получили признание, и сейчас во всем мире эксплуатируется свыше 400 установок старого поколения, смонтированных на объектах очистки и обеззараживания технологической, питьевой воды, воды плавательных бассейнов, сточных и бытовых вод.

С 2011 г. компанией ООО «Делфин Аква» началось серийное производство установок нового поколения АКВАХЛОР-М, которые успешно работают для обеззараживания и очистки питьевой воды, воды плавательных бассейнов, сточных и бытовых вод³. В установках АКВАХЛОР-М реализован принципиально новый технологический процесс электрохимического преобразования водно-солевого раствора в полезные продукты – ионселективный электролиз с диафрагмой. В анодной камере реактора установки при перепаде давления на керамической ультра- или нанофильтрационной диафрагме равном 1...3 кгс/см² происходит полное, без внешней циркуляции, разделение исходного солевого раствора на влажную смесь газообразных оксидантов (хлор, диоксид хлора, озон) и раствор гидроксида натрия концентрацией 170...180 г/дм³ при степени конверсии соли от 98,2 до 99,8% и затратах электроэнергии в пределах от 2,5 до 3,0 кВт·ч на килограмм газообразной смеси оксидантов.

Установка АКВАХЛОР безопасна для людей и окружающей среды, поскольку весь вырабатываемый в ней газообразный хлор с небольшим количеством диоксида хлора, озона и гидропероксидных радикалов растворяется в воде, протекающей через установку, превращаясь в раствор оксидантов такой же концентрации по растворенному хлору, как и хлорная вода в типовых хлораторах. Далее этот раствор оксидантов смешивается с основным потоком обрабатываемой воды по существующим технологическим схемам хлорирования в тех же гидравлических линиях в соотношении, позволяющем получить в обеззараженной воде концентрацию оксидантов, которая соответствует требованиям санитарных норм и правил. Исследования, выполненные рядом авторитетных научных организаций России, Украины, Германии, США, показали, что в отличие от обычной хлорной воды раствор оксидантов, произведенный установкой АКВАХЛОР, является более сильным дезинфицирующим агентом (уничтожает вирусы, спо-

ры, биоупленки), а также обладает способностью предотвращать образование побочных продуктов хлорирования. Применение установок АКВАХЛОР позволяет отказаться от жидкого хлора, повысить эффективность обеззараживания воды, получить два продукта вместо одного (раствор оксидантов и раствор каустической соды).

Моделный ряд установок АКВАХЛОР-М имеет производительность от 0,25 до 2 кг хлора в час. Размещать эти установки можно без выполнения проектно-монтажных работ в существующих хлораторных, используя имеющиеся гидравлические и электрические сети.

Перспективным направлением является применение выпускаемых установок для обогащения продуктов электролиза хлоридных растворов. Поэтому авторами в настоящее время изучается возможность использования установок АКВАХЛОР-М не только в коммунальном хозяйстве, но и в горно-обогатительной промышленности⁴. Они позволяют регулировать селективность процессов, интенсифицировать процессы извлечения из руды ценных компонентов и растворения металлов платиновой группы.

Установки СТЭЛ-УНИВЕРСАЛ и АКВАХЛОР изготавливаются с учетом последних достижений машиностроения, организовано их серийное производство, и они могут найти более широкое применение. Благодаря малому межэлектродному зазору расход электроэнергии на проведение синтеза снижен до минимума. Эти данные нужно учитывать при организации новых процессов, в частности электрохимического синтеза как органических, так и неорганических соединений.

¹ Hricova D., Stephan R., Zweifel C. // Journal of Food Protection®. 2008. V. 71, № 9. P. 1934 – 1947.

² Abou-Taleb M., Kawai Y. // Journal of Food Protection®. 2008. V. 71, № 4. P. 770 – 774.

³ Гришков И. А., Козлов И. В., Харламова Т. А. // Водоснабжение и канализация. Июль–август. 2013. С. 22 – 32.

⁴ Харламова Т. А., Алафердов А. Ф., Бахир В. М. // V Горнопромышленный форум. 1 – 3 октября. Екатеринбург. 2013. С. 109–110.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ МЕМБРАНЫ МГА-95 НА ВОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПРИ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОМ РАЗДЕЛЕНИИ

С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Д. О. Абоносимов

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»
Россия, г. Тамбов, geometry@mail.nnn.tstu.ru

Для решения ряда теоретических и практических вопросов при разработке электробаромембранных аппаратов предъявляются особые требования к морфологии, структуре подложки полимерной мембраны, к знанию соотношения в ней кристаллической и аморфной фаз и изменения этого соотношения в процессе эксплуатации¹.

Данная работа посвящена изучению рентгеновской степени кристалличности (РСК) полимерной матрицы гетерофазной мембраны МГА-95 на основе ацетата целлюлозы, с целью определения влияния адсорбированной воды на надмолекулярную структуру матрицы.

Полученные результаты специфических влияний, возникающих при взаимодействии пенетрата с полимерной матрицей мембраны, необходимо учитывать при расчете водопроницаемости в процессе электробаромембранного разделения растворов.

По полученным дифрактограммам (рис. 1) рассчитаны степени кристалличности мембраны в сухом и набухшем состоянии.

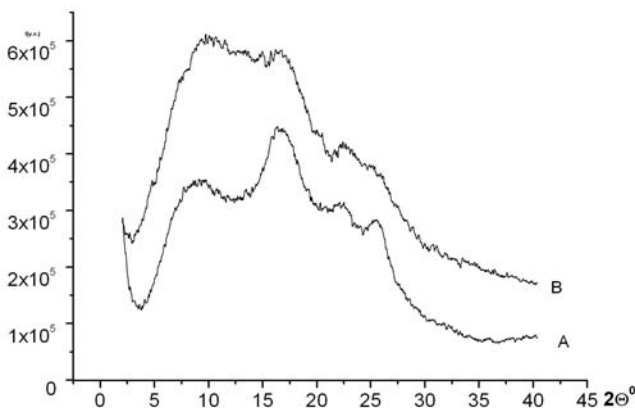


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы от образцов мембраны МГА-95, полученные в геометрии на отражение:

А – сухая мембрана; В – набухшая мембрана

Полученные значения степени кристалличности оказались равными 70% – для сухой и 40% – для набухшей мембраны.

Результаты расчетов РСК указывают на то, что доля аморфности в набухшем образце мембраны увеличилась почти в два раза. Подобное изменение РСК можно объяснить адсорбционными свойствами молекул воды. То есть молекулы воды, обладая сильной тенденцией к донорно-акцепторным взаимодействиям с потенциалобразующими ионами свободных поверхностей капиллярно-пористой среды, осуществляют «расклинивающее» анизотропное действие на межмолекулярную гетероструктуру мембраны перпендикулярно оси кристаллической решетки, уменьшая кристаллиты.

Оценка значений степени кристалличности, размеров кристаллитов образцов мембраны до и после набухания и вида рентгенограмм позволяет утверждать, что адсорбированная вода вызывает деструктивное воздействие на структурную упорядоченность ацетата целлюлозной основы мембраны МГА–95, при этом происходит удлинение макромолекул мезофазы, вызывающее внутреннее напряжение и деформацию мембраны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
ведомственной целевой программы «Развитие научного
потенциала высшей школы на 2012 – 2014 гг.».*

¹ Агеев Е. П. Мембранные процессы разделения // Критические технологии. Мембраны. 2001. № 9. С. 42 – 56.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОУЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ЗАДЕРЖАНИЯ МЕМБРАН

А. А. Лавренченко, С. И. Лазарев, В. Л. Головашин

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»
Россия, г. Тамбов, geometry@mail.nnn.tstu.ru

Показано, что одним из актуальных решений совершенствования мембранного способа очистки сточных вод является развитие электробаромембранной технологии. Представлены результаты экспериментов по выявлению влияния рабочего давления и плотности электрического тока на процесс формирования динамической мембраны.

Исследования проводились на мембранной установке, оснащенной разделительным электробаромембранным модулем плоскостороннего типа, с использованием ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных (УАМ-150П) и полисульфонамидных (УПМ-К) мембран.

Значения рабочего давления составляли 1,0...3,6 МПа, плотность электрического тока составляла 0,80...2,56 А/м².

Установлено, что увеличение рабочего давления вызывает рост коэффициента задержания, по-видимому, из-за уплотнения динамических мембран и уменьшения радиуса пор мембраны, что определяется адсорбционным взаимодействием растворенных веществ и материала подложки (ультрафильтрационных мембран). При этом возникают дополнительные стерические ограничения на массоперенос растворенных веществ.

Наложение электрического поля изменяет удельный поток растворителя через мембраны за счет возникновения электроосмотического потока. Коэффициент задержания динамических мембран сложным образом зависит от концентрации исходного раствора, рабочего давления и наложения внешнего электрического поля.

Нами получено уравнение, связывающее коэффициент задержания мембран с рабочим давлением, плотностью тока и концентрацией исходного раствора.

Сравнение результатов расчета коэффициента задержания мембран с опытными данными, полученными при температуре 293 К и давлении 2,4 МПа, приведено в табл. 1.

**1. Экспериментальные и расчетные данные
по разделению растворов**

Вид мембраны	Плотность тока, i , А/м ²	Концентрация исходного раствора, C_0 , кг О ₂ /м ³	Удельный поток растворителя, $J \cdot 10^6$, м/с		Коэффициент задержания, R	
			эсп.	расч.	эсп.	расч.
УАМ-150П (прианодная)	0	4,27	7,65	7,65	0,217	0,217
	0,80	5,32	7,77	7,77	0,217	0,219
	1,54	6,24	8,09	8,09	0,233	0,225
	2,56	8,40	8,22	8,22	0,244	0,228
	0	4,27	5,46	5,46	0,325	0,322
	0,80	5,32	5,75	5,75	0,325	0,328
	1,54	6,24	5,77	5,77	0,340	0,329
	2,56	8,4	6,20	6,20	0,342	0,337
	0	4,27	3,85	3,85	0,378	0,368
	0,80	5,32	4,03	4,03	0,378	0,371
	1,54	6,24	4,29	4,29	0,378	0,376
	2,56	8,40	4,33	4,33	0,378	0,377
	0	4,27	2,00	2,00	0,459	0,448
	0,80	5,32	2,30	2,30	0,459	0,455
	1,54	6,22	2,37	2,37	0,471	0,456
	2,56	8,40	2,46	2,46	0,471	0,458
УПМ-К (прикатодная)	0	4,27	8,23	7,71	0,166	0,150
	0,80	5,32	7,36	7,02	0,154	0,141
	1,54	6,24	7,28	6,87	0,146	0,140
	2,56	8,40	7,00	6,73	0,149	0,137

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ АНИЛИНА ИЗ БЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ H_2SO_4 И CH_3CN

Ю. А. Лисицын, А. В. Сухов

Казанский федеральный университет
Россия, г. Казань, Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

Аминирование бензола с помощью гидроксилamina и медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) в растворах разбавленной серной кислоты дает анилин и неустойчивые аминосоединения, разлагающиеся до дифенила, анилина и аммиака. Повышение концентрации H_2SO_4 способствует более эффективному окислению титаном(IV) аминциклогексадиенильных радикалов до анилина, снижению выхода неустойчивых аминов и появлению в растворе 8 М кислоты *орто*- и *пара*-фенилендиаминов¹.

С учетом того, что нецелевые реакции аминциклогексадиенильных радикалов полностью подавляются в 11 М H_2SO_4^1 , в настоящей работе осуществлен поиск условий, в которых массовая доля анилина в продуктах электролиза является наиболее высокой.

Электролизы системы $\text{Ti(IV)} - \text{NH}_2\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$ проводили в растворах 4 – 11 М H_2SO_4 , содержащих близкую к максимально возможной концентрацию ацетонитрила, органического растворителя, инертного по отношению к аминорадикальным интермедиатам².

Введение CH_3CN в сернокислый католит приводит к тому, что дифенил исчезает не в 11, а в 10 М H_2SO_4 , и небольшое количество изомерных фенилендиаминов образуется уже в 4 М растворе. Хотя область концентраций кислоты, в которой единственным продуктом аминирования бензола являлся бы анилин, отсутствует, в растворе 8 М H_2SO_4 и 9,4 М CH_3CN получен анилин с массовой долей 97,7% и выходом по гидроксилмину при его полной конверсии 80,4%. Процесс электрохимической функционализации бензола протекает по цепному механизму и в этих условиях завершается при потреблении менее 50% количества электричества, теоретически необходимого для выработки гидроксилamina в процессе с потреблением одного электрона на его молекулу.

¹ Лисицын Ю. А., Конончук А. М., Каргин Ю. М. // Журнал общей химии. 1997. Т. 67. С. 646.

² Лисицын Ю. А., Каргин Ю. М. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 1129.

ОКИСЛЕНИЕ ГРУБОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Е. В. Мамонтова, М. П. Зяблицева

Вятская государственная сельскохозяйственная академия
Россия, г. Киров, amel-@mail.ru

Разработаны оптимальные условия процесса окисления грубого растительного сырья (ржаная солома, березовые и осиновые опилки) при электролизе раствора хлорида натрия: pH электролита 4,0...6,0, температура 70 °С, исходная концентрация хлорида натрия 30,0 кг/м³, анодная плотность тока 125,0 А/м², количество пропущенного электричества 0,9 кА·ч/кг исходного сырья. Технологическая схема стеновой установки непрерывного действия представлена на рисунке.

Установка (рис. 1) состоит из напорной емкости (1), где грубое растительное сырье смешивается с раствором хлорида натрия; емкостей для растворов, корректирующих величину pH: (2₁) – с раствором хлороводородной кислоты, (2₂) – с раствором гидроксида натрия;

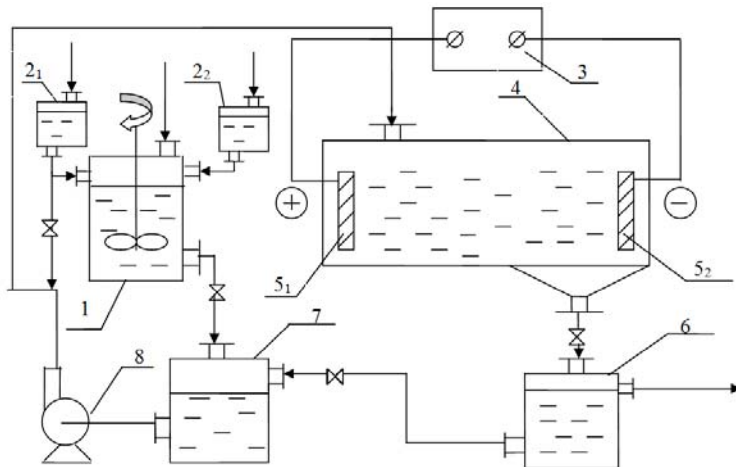


Рис. 1. Принципиальная схема стеновой установки окисления грубого растительного сырья в непрерывном режиме:

- 1 – напорная емкость с мешалкой; 2₁, 2₂, 6, 7 – емкости;
3 – выпрямительный агрегат; 4 – электролизер; 5₁, 5₂ – электроды;
8 – роторно-пульсационный аппарат (РПА)

источника питания ВСА–5 (3); электролизера (4), оснащенного оксидным рутениево-титановым анодом (ОРТА) (5₁) и титановым или стеклографитовым катодом (5₂), в электролите протекает окисление большей части грубого растительного сырья продуктами гидролиза электрохимически генерируемого хлора; емкости сбора продуктов переработки (6), из которой часть рабочей смеси возвращается в цикл, часть отводится, как готовый продукт; емкости подогрева реакционной смеси и доведения величины рН электролита до оптимального значения (7); РПА (8), где рабочая смесь подвергается обработке до образования суспензии.

Испытания процесса окисления грубого растительного сырья осуществляли при оптимальных условиях электролиза в непрерывном режиме с объемной скоростью циркуляции реакционной смеси 0,5, 1,0, 1,5 дм³/с. Результаты анализа продуктов переработки грубого растительного сырья представлены в табл. 1.

Максимальный выход сахаров 8,0 мас. % от исходного сырья достигнут при использовании стеклографитового катода и ОРТА. Это обусловлено, вероятно, тем, что образующийся на стеклографитовом катоде H₂O₂ вносит свой вклад в окисление клетчатки. Концентрация кислородсодержащих соединений хлора при максимальном выходе сахаров не превышает 0,1 кг/м³ и может быть сведена к минимуму при подкислении электролита.

Окисленное грубое растительное сырье может быть использовано в кормопроизводстве для устранения дебаланса по сахарам в рационе кормления крупнорогатого скота, птицы, зверей.

1. Показатели процесса окисления грубого растительного сырья при электролизе раствора хлорида натрия в непрерывном режиме

Наименование показателей	Электродные материалы		
	Анод и катод – стеклографит	Анод – стеклографит, катод – титан	Анод – ОРТА, катод – стеклографит
Выход сахаров, мас. % от исходного сырья	5,2...5,8	4,0...4,5	7,2...8,0
Гипохлорит- и хлорат-ионы, кг/м ³ электролита	0,16...0,22	0,03...0,08	0,08...0,10

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е. В. Мамонтова, В. Е. Зяблицев*

Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
* Вятский государственный гуманитарный университет
Россия, г. Киров, amel-@mail.ru

Отходы грубого растительного сырья (солома, опилки и др.) находят применение как пищевые добавки в рационе питания сельскохозяйственных животных. Питательная ценность отходов не превышает 10% (наличие лигнинуглеродного комплекса), вследствие чего перед их использованием проводят обработку. Высокая эффективность достигнута при использовании метода электрохимического окисления растительных отходов в растворах хлорида натрия с получением редуцирующих (преимущественно глюкоза) и биологически активных (преимущественно янтарная кислота и ее соединения) веществ. В работе приведены результаты исследований, направленные на интенсификацию электрохимического метода обработки отходов грубого растительного сырья.

Исследования проводили на лабораторной установке, состоящей из проточного бездиафрагменного электролизера с углеграфитовыми электродами, фазоразделительной камеры, роторно-пульсационного аппарата (РПА), узла подготовки сырья и сборника продуктов. Сырье (растительные отходы, раствор NaCl 20...50 г/дм³) подавали в фазоразделительную камеру и после насыщения кислородсодержащим газом (газ – до 10%, кислород – 7...11 мг/дм³) реакционную смесь с помощью РПА направляли (турбулентный режим, $Re > 10\,000$) в бездиафрагменный электролизер. Опыты проводили при плотности тока – 500...1000 А/м², температуре – 353...398 К, pH 4–6, содержание CO₂ в газовой фазе не более 0,3% (разрушение лигнина и незначительная полная – до H₂O и CO₂ деструкция органических соединений). Продукты анализировали качественно и количественно на редуцирующие вещества, глюкозу, остаточную клетчатку и соединения хлора.

Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Сравнительная оценка результатов позволила полагать, что в условиях обработки протекают процессы раздревеснения сырья (разрушение лигнинуглеродного комплекса) с участием электрохимически генерируемых интермидов (окислителей) с высокими окислительными потенциалами (ϵ_{ox}):

– на аноде – окисление ионов Cl⁻ с образованием Cl₂ ($\epsilon_{ox} = 1,36$ В) и молекул H₂O с генерированием H₂O₂ (ϵ_{ox} до 1,77 В);

– на катоде – восстановление молекул H_2O с образованием радикалов HO^* и HO_2^* и иона HO_2^- (ϵ_{ox} до 2,8 В);

– в электролите – растворение и гидролиз Cl_2 с образованием $HClO$ ($\epsilon_{ox} = 1,5$ В) и $NaClO$ ($\epsilon_{ox} = 1,3$ В).

Как результат, повышается раздревеснение сырья, увеличивается выход полезных продуктов (сахара и биологически активные компоненты), снижается время обработки, уменьшается расход электроэнергии, обеспечивается технологичность процесса. Конструктивные элементы используемого электролизера позволяют устранить загрязнение окружающей среды токсичными соединениями.

Результаты разработки (технологические параметры процесса и конструкция аппарата электродного типа) защищены патентами РФ.

1. Результаты обработки сырья в условиях опыта

Состав жидкой фазы				Расход тока, кА·ч/кг сырья
Глюкоза, мас. % от сырья	Янтарная кислота, мас. % от сырья	Ионы ClO^- , кг/м ³	Ионы ClO_3^- , кг/м ³	
6,5...8,5	5,5...6,5	0,03...0,05	0,01...0,05	0,5...0,8

2. Питательная ценность продуктов обработки

Состав продуктов обработки	Исходный материал	Продукт обработки
Клетчатка	39,6	20,0
Сахара, %:		
глюкоза	0,0	8,5
другие	0,5	9,8
Биологически активные соединения, %:		
янтарная кислота	0,0	6,5
другие	0,0	11,9
Питательность, кормовые единицы	0,27	1,3
Затраты, кВт·ч/кг сахаров	–	2,7

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫВНЫХ ВОД В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И АЛЬТАКСА

Е. Ю. Образцова, А. Б. Килимник

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»
Россия, г. Тамбов, chemistry@nnn.tstu.ru

В процессах электрохимического синтеза органических и неорганических веществ образуются сточные воды, сброс которых не желателен как из экологических соображений, так и из-за содержания в них ценных веществ. В связи с этим актуальной является проблема создания замкнутого цикла водопользования и организации рецикла реагентов в электрохимических производствах. В настоящей работе представлены экспериментальные данные о возможности применения электродиализной очистки промывных вод для организации замкнутого цикла водопользования в синтезе порошков оксидов металлов и альтакса на переменном токе.

Полученные электрохимическим способом на переменном синусоидальном токе ультрамикродисперсные порошки оксида никеля и железа при традиционном способе отмывки от раствора гидроксида натрия требуют 100 дм³ воды на 1 дм³ геля¹. Расход воды на эту операцию можно резко сократить. Для этого применяется предварительная нейтрализация щелочи, захваченной оксидами металлов раствором уксусной кислоты. Полученный после синтеза порошков оксидов никеля или железа гель, состоящий из концентрированного раствора щелочи, распределенного в порошке металла, отстаивается, а затем разделяется методом декантации. Раствор щелочи после контроля и корректировки его концентрации используется повторно. Осадок с порошком оксида никеля или железа и захваченным им раствором щелочи нейтрализуется 80% уксусной кислотой. Образовавшийся раствор ацетата натрия направляется на электродиализное разделение. В этом случае, на промывку 1 дм³ геля расходуется до 40 дм³ воды, что уменьшает количество промывных вод на данную операцию на 60%.

Для нейтрализации 200 см³ 46% раствора гидроксида натрия требуется 291 г 80%-й уксусной кислоты. При этом образуется 278 г 47%-го раствора ацетата натрия. Промывная вода, содержащая до 3% ацетата натрия, направляется в камеру обессоливания электродиализатора. В камеры концентрирования подаются 0,3% уксусная кислота

(анодная камера) и 0,3% гидроксид натрия (катодная камера). Опыты проводились в трехкамерном электродиализаторе фильтрпрессового типа, объем каждой камеры 55 см³. Камера обессоливания отделена от камер концентрирования мембранами типа МК-40 и МА-40. Общее время очистки промывной воды от пуска электродиализатора составляет 5,6 часа при напряжении на клеммах электродиализатора 13 В. Однако применение 30-ти камерного электродиализатора с толщиной камер 2,5 мм позволяет значительно увеличить скорость очистки раствора.

Аналогичный подход был реализован в процессе электрохимического получения альтакса. Как известно, получаемый электрохимическим путем альтакс предварительно отмывают 0,64 М раствором гидроксида натрия от каптакса, а затем промывают водой. При этом промывную воду после отмывки раствором щелочью можно возвращать на стадию приготовления исходного раствора, а промывные воды со стадии отмывки водой очищать электродиализом. Промывные воды, содержащие 0,067 моль/дм³ натриевой соли каптакса и 0,1 моль/дм³ NaOH. Эти воды нейтрализуются серной кислотой. Образующийся в результате нейтрализации каптакс отфильтровывался, а раствор, содержащий 0,084 моль/дм³ сульфата натрия, направлялся в камеру обессоливания электродиализатора. При этом в камеры концентрирования заливали растворы 0,05 моль/дм³ NaOH (катодная камера) и 0,05 моль/дм³ H₂SO₄ (анодная камера). Общее время очистки промывной воды, содержащей сульфат натрия, составило 4,8 часа при напряжении на клеммах электролизера 15 В.

Таким образом, применение электродиализа в электрохимических процессах позволяет очистить промывные воды от содержащихся в них солей и направить их в рецикл на стадию промывки. Сконцентрированные растворы кислоты и щелочи могут быть направлены на корректировку рабочих растворов процесса. Это позволяет полностью исключить образование сточных вод за счет возврата воды на соответствующие стадии технологического процесса.

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

¹ Никифорова Е. Ю., Килимник А. Б. // Катализ в промышленности. 2011. № 6. С. 5.

СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОАКТИВИРОВАННЫХ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА И СУЛЬФАТА КАЛИЯ, ИХ СВОЙСТВА И БИОАКТИВНОСТЬ

И. М. Осадченко, И. Ф. Горлов, О. В. Харченко

ГНУ «Поволжский научно-исследовательский институт производства и переработки мясомолочной продукции Россельхозакадемии»
Россия, г. Волгоград, niimmp@mail.ru

За несколько последних десятилетий все более широкое применение находят исследования и разработки, связанные с электрохимической активностью (ЭХА) (электрохимической обработкой) воды и разбавленных водных электролитов, в том числе растворов солей, используемых в виде фракций католита и анолита в сельском хозяйстве, медицине, биологии.

Под ЭХА понимают процесс перевода их в метастабильное состояние, вызванное структурно-энергетическими изменениями помимо электрохимических реакций, в результате которых растворы проявляют аномальные свойства и физико-химические превращения.

Исследования показали, что ЭХА связана с комплексом воздействий, протекающих на электродах диафрагменного электролизера. ЭХА осуществляют в разбавленных водных растворах ($1 \dots 10$ г/дм³) с целью снижения затрат и повышения экологической безопасности процессов. При этом за счет электрохимических и химической реакций растворов солей в общем случае в католите образуется раствор щелочей и восстановителей, в анолите – кислот и окислителей¹.

Католит и анолит применяют в сельском хозяйстве, в частности, в качестве стимуляторов роста растений и животных. Опубликованы результаты многочисленных работ, однако работы отличаются неполнотой данных по условиям ЭХА, противоречивостью сведений на различных биологических объектах. В ряде случаев ЭХА проводились в установках проточного типа «СТЭЛ» с не разборными электролизерами с разбавлением исследуемых растворов водопроводной водой через водоструйный насос, что затрудняет оценку перспективности работ.

Нами использовалась установка с не проточным диафрагменным электролизером из коррозионно-стойких полимерных материалов, позволяющая наблюдать за процессом ЭХА, контролировать показатели свойств католита и анолита (температура, pH, окислительно-восстановительный потенциал – ОВП и т.п.) и выпрямителем для из-

мерения силы тока и напряжения. В качестве материалов электродов использовали нержавеющую сталь (катод) и ОРТА (анод) с площадью по 5 см². В виду одного из направлений НИР нашего института нами исследованы процессы ЭХА разбавленных водных растворов электролитов с оценкой биологической активности по стимуляции прорастания семян после замачивания их в растворах с целью повышения эффективности.

Предварительно установлено (в согласии с литературными данными), что католит с рН более 12,5, анолит с рН менее 1,5 угнетают прорастание семян сельхозкультур, а продолжительность замачивания составляет 3 ч при комнатной температуре при соблюдении требований ГОСТ 12038–84. В качестве растворов использовали соли – хлорид и сульфат калия с минимально возможной низкой концентрацией 1 г/дм³ (в контроле семена замачивали в воде, а в опытных вариантах – в католитах). Соли KCl и K₂SO₄ ранее не были исследованы при ЭХА и для испытаний на биологическую активность.

Экспериментально установлено, что при ЭХА раствора KCl сила тока составляла в среднем 0,9 А при напряжении 41 В, температуре 23...26 °С, продолжительность 20 мин. Свойства растворов: исходного – рН 8,8; ОВП (ХСЭ) +230; анолита – рН 1,7; ОВП (ХСЭ) +1081; католита – рН 11,9; ОВП (ХСЭ) –850.

При ЭХА растворе K₂SO₄ сила тока составляла 1 А, напряжение 41 В, температура 25...30 °С, продолжительность 20 мин. Свойства растворов: исходного – рН 7,0; ОВП (ХСЭ) +254; анолита – рН 1,6; ОВП (ХСЭ) +515; католита – рН 12,0; ОВП (ХСЭ) –935.

Проведены испытания в трехкратной повторности на энергию прорастания при замачивании семян, получили следующие результаты в наилучших вариантах:

культура	I (контроль вода)	II (католит KCl)	III (католит K ₂ SO ₄)
	энергия прорастания, %		
рапс	84,0	98,7	94,7
рыжик	80,7	96,7	99,3

Таким образом, в работе показано повышение эффективности KCl и K₂SO₄ в фиксированных условиях ЭХА растворов на семена рапса и рыжика.

¹ Бахир В. М. Электрохимическая активация: в 2-х ч. М.: ВНИИИМТ, 1992. 657 с.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аксиментьева Е. И.	12	Абдулаева В. Ф.	68
Арефьев Я. Б.	38	Абоносимов Д. О.	118
Астахов А. В.	41	Алиев З. М. (2)	108, 113

Б

Бабаев В. М.	49	Белоглазкина Е. К.	25
Бакунин Е. С.	45	Берберова Н. Т. (4)	34, 38, 40, 68
Барабаш Т. Б.	115	Берёзкин М. Ю.	70
Бахир В. М.	115	Будникова Ю. Г.	51
Бегунов Р. С.	56		

В

Верещагин А. Н.	36	Воротынцев М. А. (2)	81, 87
Висурханова Я. А. (2)	83, 91		

Г

Головашин В. Л. (2)	105, 120	Грачёв В. П.	93
Головин Ю. М.	118	Григорьева Е. Д.	89
Горланов В. В.	108	Гультяй В. П. (4)	7, 43, 56, 71
Горлов И. Ф.	129		

Д

Дегтярёва Е. Э.	60	Доронин С. В.	23
Дёрина К. В.	64	Дорофеева Е. О.	62
Дорожко Е. В.	64		

Е

Ермакова Н. А.	15	Ефимов О. Н.	93
----------------	----	--------------	----

Ж

Жукова И. Ю.	41		
--------------	----	--	--

З

Зык Н. В.	25	Зяблицева М. П.	123
Зяблицев В. Е.	125		

И

Иванова Н. М. (2)	83, 91	Исаев А. Б. (2)	110, 113
Идрисова А. Х.	113	Истакова О. И.	81
Избастенова Д. С.	91		

К

Каган Е. Ш.	41	Конев Д. В. (2)	81, 87
Казаков В. Г.	114	Корниенко В. Л.	52
Карпенко М. А.	74	Коткин А. С.	22
Карпинец А. П.	85	Кошечко В. Г.	48
Кашпаров И. С.	41	Краморенко А. О.	40
Кашпарова В. П.	41	Кривенко А. Г. (3)	11, 19, 23
Килимник А. Б. (4)	45, 60, 100, 127	Кругляк О. С. (2)	29, 31
Кокорекин В. А.	17	Кудрявцев Д. А.	38
Колдаева Ю. Ю.	40	Кулаковская С. И.	20
Колзунова Л. Г. (2)	74, 89	Куликов А. В.	20
Колягин Г. А.	52	Курмаз В. А.	22
Комарова Н. С.	19	Курмаз С. В.	93
Конарев А. А.	101		

Л

Лавренченко А. А.	120	Летичевская Н. Н.	40
Лазарев С. И. (3)	114, 118, 120	Лизгина К. В.	87
Лебедева Н. Н.	15	Лисицын Ю. А. (2)	63, 122
Лейбзон В. Н.	71	Лут Е. А.	12
Леонова М. Ю. (2)	56, 71		

М

Магдесиева Т. В.	4	Миронюк И. Е.	29
Мажуга А. Г.	25	Михальченко Л. В. (2)	56, 71
Мамонтова Е. В. (2)	123, 125	Мичурина К. А.	64
Манжелей Е. А.	25	Мишура А. М.	48

Манжос Р. А.	23	Моисеева А. А.	25
Мендкович А. С. (2)	7, 43	Мотронюк Т. И.	31

Н

Насыбуллин Р. Ф.	66	Нестюк Н. В.	31
Насыбуллина Г. Р.	26		

О

Образцова Е. Ю.	127	Охлобыстин А. О.	68
Осадченко И. М.	129	Охлобыстина А. В.	68

П

Пащенко К. П.	38	Поддельский А. И.	34
Петросян В. А.	17	Прилуцкий В. И.	115

Р

Ранчина Д. В.	43	Русаков А. И.	7
Ризванов И. Х.	49		

С

Сахапов И. Ф.	49	Соколов А. А.	56
Свиридова Л. Н.	20	Солкан В. Н.	56
Сигачёва В. Л.	17	Стенина Е. В.	20
Синяшин О. Г.	49	Стрельников А. Е.	114
Смолянинов И. В.	34	Сухов А. В. (2)	63, 122
Смолянинова С. А.	34	Сыроешкин М. А. (3)	43, 56
Соболева Е. А.	83		

Т

Титов В. Е.	48	Турыгин В. В. (2)	70, 96
Томилов А. П. (2)	70, 96	Тусупбекова Г. К.	91

Х

Харламова Т. А. (2)	108, 115	Хатмуллина К. Г.	93
Харченко О. В.	129		

Ч

Чечина О. Н. 58 |

Ш

Шаповал Г. С. (2)	29, 31	Шевченко А. П.	12
Шебунина Т. В.	56	Шинкарь Е. В. (2)	38, 40

Щ

Щитовская Е. В. 89

Э

Элинсон М. Н. (4) 7, 36, 62, 66

Я

Янилкин В. В.	26	Яубасарова Р. Р.	17
Ярмоленко О. В.	93	Яхваров Д. Г.	49

СОДЕРЖАНИЕ

1. МЕХАНИЗМЫ ПРЯМЫХ И НЕПРЯМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ВКЛЮЧАЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ)

1.1. Пленарные доклады

1. **Магдесиева Т. В.** Стереоселективные электрохимически активированные превращения в координационной сфере Ni(II) 4
2. **Мендкович А. С., Сыроешкин М. А., Элинсон М. Н., Гультий В. П., Русаков А. И.** Механизм инициируемых переносом электрона реакций разрыва связи в ОН-кислотах ... 7
3. **Кривенко А. Г.** Электрохимия наноформ углерода: прогнозы и реальность 11
4. **Шевченко А. П., Лут Е. А., Аксментьева Е. И.** Хронопотенциометрическое исследование процесса восстановления салициловой кислоты на наноструктурированных электродах, модифицированных хромом 12

1.2. Секционные доклады

5. **Ермакова Н. А., Лебедева Н. Н.** Влияние органических лигандов на электровосстановление комплексов меди и висмута и структуру гальванических покрытий 15
6. **Кокорекин В. А., Сигачёва В. Л., Яубасарова Р. Р., Петросян В. А.** Развитие методологии S_N^H (*An*)-процессов. Новые примеры азотирования и роданирования аренов и гетероаренов 17
7. **Комарова Н. С., Кривенко А. Г.** Электронный перенос на функционализированных электродах из различных углеродных наноформ 19
8. **Кулаковская С. И., Куликов А. В., Свиридова Л. Н., Стенина Е. В.** Электрохимическое и ЭПР исследование механизма окисления феназин-ди-N-оксида в присутствии изопропанола на электродах из стеклоуглерода и одностенных углеродных нанотрубок 20
9. **Курмаз В. А., Коткин А. С.** Сравнение реакционной способности интермедиатов кислородсодержащих органических растворителей для электроосаждения и источников тока 22
10. **Манжос Р. А., Доронин С. В., Кривенко А. Г.** Метод лазерного температурного скачка потенциала применительно к поверхностной сегрегации в сплаве Au–Ag 23

11. **Моисеева А. А., Манжелей Е. А., Белоглазкина Е. К., Мажуга А. Г., Зык Н. В.** Электрохимическое исследование координационных соединений Rh(III) и Ru(II) с новыми серосодержащими терпиридинами 25
12. **Насыбуллина Г. Р., Янилкин В. В.** Супрамолекулярные системы с электрохимически управляемыми нековалентными взаимодействиями на основе тетравиологеновых каликс[4]резорцинов 26
13. **Шаповал Г. С., Миронюк И. Е., Кругляк О. С.** Электрохимическое исследование самоорганизации аминокислот 29
14. **Шаповал Г. С., Кругляк О. С., Мотронюк Т. И., Нестюк Н. В.** Механизм электрохимических реакций α -липоевой кислоты 31
15. **Смолянинов И. В., Поддельский А. И., Смолянинова С. А., Берберова Н. Т.** Изучение электрохимических превращений катехолатов сурьмы(V) в присутствии нуклеофильных реагентов 34
16. **Верещагин А. Н., Элинсон М. Н.** Электрокаталитическое окисление 1-[3-(4-фторфенокси)пропаноил]пиперидин-4-она как ключевая стадия в синтезе цисаприда 36
17. **Кудрявцев Д. А., Арефьев Я. Б., Пашенко К. П., Шинкарь Е. В., Берберова Н. Т.** Прямая функционализация C–H связи в циклоалканах путем электрохимической активации сероводорода 38
18. **Колдаева Ю. Ю., Краморенко А. О., Летичевская Н. Н., Шинкарь Е. В., Берберова Н. Т.** Электрохимические реакции N-окиси пиридина с сероводородом 40
19. **Кашпарова В. П., Кашпаров И. С., Жукова И. Ю., Астахов А. В., Каган Е. Ш.** Влияние четвертичных солей аммония на реакцию электрохимического окисления спиртов каталитической системой нитроксильный радикал – йодистый калий 41
20. **Ранчина Д. В., Сыроешкин М. А., Мендкович А. С., Гультия В. П.** Реакции элиминирования гидроксид-иона при электровосстановлении фенилгидроксиламинов и арилпроизводных метанола 43
21. **Бакунин Е. С., Килимник А. Б.** Электрохимическое поведение 2-меркаптобензтиазолатного аниона на синусоидальном переменном токе различной частоты 45

2. РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

2.1. Пленарные доклады

22. **Титов В. Е., Мишура А. М., Кошечко В. Г.** Электрохимическая активация и функционализация фторсодержащих алифатических соединений 48
23. **Яхваров Д. Г., Сахапов И. Ф., Бабаев В. М., Ризванов И. Х., Сияшин О. Г.** Электрохимические реакции никельорганических сигма-комплексов 49
24. **Будникова Ю. Г.** Электрохимически индуцированные процессы с участием металлокомплексов 51
25. **Корниенко В. Л., Колягин Г. А.** Использование водных растворов пероксида водорода, полученных катодным восстановлением кислорода, для непрямого окисления органических веществ в условиях *in situ*. Достижения и перспективы 52

2.2. Секционные доклады

26. **Соколов А. А., Сыроешкин М. А., Солкан В. Н., Шебунина Т. В., Бегунов Р. С., Михальченко Л. В., Леонова М. Ю., Гультяй В. П.** Электрохимический метод синтеза пиридо[1,2-а]бензимидазолов 56
27. **Чечина О. Н.** Электрохимический синтез дигидроперфторпентанола 58
28. **Дегтярёва Е. Э., Килимник А. Б.** Электрохимическое окисление аниона 2-меркаптобензотиазолата натрия в присутствии пропанола-2 60
29. **Дорофеева Е. О., Элинсон М. Н.** Стереоселективная электрокаталитическая трансформация альдегидов и пиразолин-5-онов в ($5R^*$, $6R^*$)-тетраазодиспиро-[4.0.4.1]ундека-3,9-диен-1,7-дионы 62
30. **Лисицын Ю. А., Сухов А. В.** Электрохимическое аминирование хлорбензола в растворах серной и уксусной кислот 63
31. **Мичурина К. А., Дёрина К. В., Дорожко Е. В.** Вольтамперометрический сенсор для определения холестерина 64
32. **Насыбуллин Р. Ф., Элинсон М. Н.** Электрокаталитическая мультикомпонентная трансформация салициловых альдегидов, малонитрила и триэтилфосфита в фармакофорные (2-амино-4*H*-хромен-4-ил)фосфонаты 66
33. **Охлобыстина А. В., Абдулаева В. Ф., Охлобыстин А. О., Берберова Н. Т.** Электрохимический синтез меркаптопроизводных толуола в ионных жидкостях 68
34. **Берёзкин М. Ю., Турыгин В. В., Томилов А. П.** Электросинтез трис-(2-хлорэтил)фосфата 70

35. Михальченко Л. В., Леонова М. Ю., Лейбзон В. Н., Гультый В. П. Метод электросинтеза нитробензойных кислот из полинитротолуолов 71

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

3.1. Пленарный доклад

36. Колзунова Л. Г., Карпенко М. А. Электрохимический синтез ультрафильтрационных мембран, их структура, свойства и практическое применение 74

3.2. Секционные доклады

37. Истакова О. И., Конев Д. В., Воротынец М. А. Изучение процесса электрополимеризации порфина магния методом электрохимического кварцевого микробаланса 81
38. Иванова Н. М., Соболева Е. А., Висурханова Я. А. Синтез и электрокаталитическая активность композитов полианилина, допированного солями переходных металлов 83
39. Карпинец А. П. Электрохимия интермедиатов катодной полимеризации стирола и метилметакрилата 85
40. Лизгина К. В., Конев Д. В., Воротынец М. А. Модификация поверхности электродов пленками полипорфина кобальта, электрохимические и каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода 87
41. Щитовская Е. В., Колзунова Л. Г., Григорьева Е. Д. Влияние аниона иницирующей соли на процесс пленкообразования полиметилолакриламидного композита с включением наночастиц платины 89
42. Тусупбекова Г. К., Иванова Н. М., Висурханова Я. А., Избастенова Д. С. Электрогидрирование циклогексанона на бензогуаноамино- и меламиноформальдегидных металлсодержащих композитах 91
43. Ярмоленко О. В., Хатмуллина К. Г., Курмаз С. В., Грачёв В. П., Ефимов О. Н. Изучение системы полианилин/гель-электролит в присутствии сверхразветвленного сополимера 93

4. ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ

4.1. Пленарные доклады

44. Турыгин В. В., Томилов А. П. Состояние электрохимии органических соединений в мире с 2010 г. 96
45. Килимник А. Б. Электролиз на переменном токе 100

46. Конарев А. А. Опыт промышленного использования электродиализной технологии в производстве фармацевтических субстанций	101
4.2. Секционные доклады	
47. Головашин В. Л. Электросорбционные характеристики полимерной мембраны ОПМ-К	105
48. Горланов В. В., Харламова Т. А., Алиев З. М. Разработка технологии очистки геотермальных вод от фенола	108
49. Исаев А. Б. Влияние давления кислорода на фотоэлектрохимическое окисление красителей на электроде из массива нанотрубок TiO ₂	110
50. Исаев А. Б., Алиев З. М., Идрисова А. Х. Электрохимическое окисление анилина под давлением кислорода	112
51. Казаков В. Г., Лазарев С. И., Стрельников А. Е. Исследование процесса электрогиперфильтрационной очистки промышленных растворов производства ди-(2-бензтиазолил)дисульфида	113
52. Бахир В. М., Барабаш Т. Б., Прилуцкий В. И., Харламова Т. А. Применение модульных электрохимических установок для очистки и обеззараживания воды	114
53. Лазарев С. И., Головин Ю. М., Абоносимов Д. О. Влияние степени кристалличности мембраны МГА-95 на водопроницаемость при электробаромембранном разделении	118
54. Лавренченко А. А., Лазарев С. И., Головашин В. Л. Влияние параметров электроультрафильтрации водных растворов биохимических производств на коэффициент задержания мембран	120
55. Лисицын Ю. А., Сухов А. В. Электросинтез анилина из бензола в водных растворах H ₂ SO ₄ и CH ₃ CN	122
56. Мамонтова Е. В., Зяблицева М. П. Окисление грубого растительного сырья в непрерывном режиме электролиза	123
57. Мамонтова Е. В., Зяблицев В. Е. Интенсификация электрохимического метода утилизации отходов растительного сырья	125
58. Образцова Е. Ю., Килимник А. Б. Электродиализная очистка промывных вод в процессе электрохимического синтеза порошков оксидов металлов и альтакса	127
59. Осадченко И. М., Горлов И. Ф., Харченко О. В. Синтез электроактивированных разбавленных водных растворов хлорида и сульфата калия, их свойства и биоактивность	129
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	131

Научное издание

**НОВОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
(ЭХОС – 2014)**

**XVIII ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**

Тезисы докладов

Редактор З. Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию Т. Ю. Зотова

ISBN 978-5-8265-1288-3



Подписано в печать 18.08.2014.
Формат 60 × 84 / 16. 8,14 усл. печ. л.
Тираж 200 экз. Заказ № 344

Издательско-полиграфический центр
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14
Тел. 8(4752) 63-81-08;
E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru