

О РОЛИ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ ФУРФУРОЛА В СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

А. А. Попова

Майкопский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 10.04.2008 г.

Аннотация. Изменение механизма окисления фурфурола при анодной поляризации по сравнению с бестоковым режимом связывается с образованием поверхностного адсорбционного комплекса и каталитическим влиянием переходного металла. Проведен расчет данного комплекса, получены сведения о кинетике анодного процесса.

Ключевые слова: роль переходного металла, механизм окисления фурфурола, кинетика процесса.

Abstract. The furfurool oxidation mechanism is changed by the anode polarization. Its caused the surface adsorption complex formation and d-metal catalyst influence. Complex computation is carried out and kinetics of anode processes is investigated.

Keywords: d-metals role, furfurool oxidation mechanism, kinetics of anode processes.

ВВЕДЕНИЕ

Широко используемые в последние десятилетия процессы окисления органических веществ в условиях поляризации [1, 2] весьма перспективны в связи с возможностями изменения механизма окисления по сравнению с бестоковым химическим окислением, уменьшения времени синтеза и получения важнейших продуктов, востребованных химической и строительной промышленностью, например, фурфурола и его производных. В связи с этим в работе исследовалось влияние анодной поляризации на кинетику и механизм реакции окисления гетероциклических соединений ряда фурфурола с нейтральных спиртовых растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в термостатируемой электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод с пересчетом на стандартный водородный электрод. Рабочие электроды изготавливали из титана ВТ1-0, ванадия (99,99 %), ниобия (НБ-1), тантала (Т4), молибдена (М4ВП) площадью 6 см². Для работы использовали метанол, этанол, пропанол, бутанол (Merck), 0,1 М растворы перхлората лития готовили из безводного LiClO₄ «о.с.ч.», высушенного при 120° С.

Температуру измерений задавали и поддерживали с помощью термостата UTU-4 на уровне 18° С.

Поляризационные условия задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, рабочий потенциал задавали в пределах 0,0—1,0 В. Значения силы тока контролировали на вольтметре В7-35.

Хроматографические исследования проводили с помощью хроматографа «Биолит» с аппаратно-программным модулем «Хромос АПИМ-2», предназначенным для приема, преобразования и передачи по стандартному интерфейсу RS-232 С на компьютер Intel Pentium IV 3000/512 Мб/120 Гб/128 Мб Geforce FX 5600/CD-RW выходного аналогового сигнала. Для анализа применяли капиллярную колонку HP-FFAP (США) размером 50 мм × 0,32 мм × 0,52 мкм и пламенно-ионизационный детектор с пределом детектирования 5 · 10⁻¹² г · С/с. Продолжительность анализа составляла не более 20 мин.

ПМР — спектры получены на приборе «Varion VXR-300».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными продуктами пероксидного окисления фурфурола в условиях анодной поляризации в безводных спиртовых растворах перхлората лития с электродами из ванадия, ниобия, тантала являются карбонилсодержащие соединения, присутствие которых подтверждают спектральные данные ПМР-исследований. Хроматографически установлено, что основные продукты химического окисления фурфурола в бестоковом режиме (фураноны и карбоновые кислоты) [3] в заметных количествах

не образуются. Полученные данные позволяют также предполагать возможность получения в условиях анодной поляризации на электродах из серии переходных металлов (V, Mo, Nb, Ta) ранее не описанных продуктов окисления фурфурола в рядах полигидроксо-, оксо-, карбонил-, карбоксил-содержащих γ -лактонов.

Механизм происходящих превращений может быть следующим. Активный кислород заместителя в молекуле органического реагента создает донорно-акцепторную связь с металлом электрода. Металлы, показывающие *n*-тип проводимости (Ti, V, Nb) [4], имеют поверхностный избыток ионов низшей валентности и достраивают кристаллическую решетку с образованием катионных вакансий, выступающих в качестве активных центров. Проведенный методом самосогласованного поля Х α -РВ квантово-химический расчет модельного поверхностного кластера [MeOHR]⁰ симметрии C_{3v} сделан в предположении, что атом переходного металла находится в центре октаэдра, в вершинах которого расположены атомы кислорода. Каждое ядро окружается сферой, радиус которой выбран так, что сферы вокруг внешних ядер касаются друг друга, но не перекрываются. Внутри каждой сферы потенциал сферически симметричен относительно ядра. Для удовлетворения условия электронейтральности кластер окружается сферой Ватсона, которая охватывает все сферы, построенные вокруг ядра и касается их. Внутри сферы Ватсона потенциал считается постоянным, вне её принимается равным нулю.

Кластерный расчет показывает, что в результате взаимодействия поверхностного иона металла с молекулой растворителя образуется хемосорбционная связь. В рассмотренной модели хемосорбция энергетически выгодна, когда уровень Ферми лежит ниже разрыхляющего хемосорбционного состояния.

С ростом количества энергетических уровней у металлов в подгруппе Периодической системы происходит увеличение энергии связей ядро-ядро и электрон-электрон в кластере, энергия связи электрон-ядро уменьшается.

В случае Та, имеющего *p*-проводимость [4], кристаллическая решетка поверхностного оксида близка к стехиометрической. Необходимость дополнительных энергетических затрат при транспорте органических молекул в этом случае приводит к усилению диффузионных ограничений в механизме процесса, что отражается на хроноамперометрических результатах.

Хроноамперограммы, полученные на Ti, V, Nb, Ta, Mo в безводном этанольном растворе перхлората лития, имеют в координатах lg *i*, lg τ два линейных участка с разными наклонами γ . В области потенциалов $E \leq 0,15 \div 0,57$ В для данных металлов γ имеет значение близкое к 1. При этом линейная зависимость выполняется в координатах *i*, τ^{-1} и нарушается в координатах *i*, $\tau^{-1/2}$. При потенциалах перехода электрода из квазиактивного в пассивное состояние $E_{кр}$ (табл. 1) в координатах lg *i*, lg τ является излом по достижении времени τ_n с начала поляризации, и угловые коэффициенты снижаются до $\gamma \sim 0,5$, практически не меняясь с функциями природы растворителя и металла.

Линейность в координатах *i*, τ^{-1} нарушается и восстанавливается в координатах *i*, $\tau^{-1/2}$, что отвечает усилению диффузионных ограничений в механизме электродной реакции вследствие формирования поверхностной координационной структуры.

Адсорбция фурфурола на поверхности металла происходит по кислороду заместителя как более подвижному нуклеофильному агенту по сравнению с кислородом кольца, включенного в π -систему гетероцикла. Образование октаэдрического комплекса приводит к увеличению длины связи С-Н по сравнению с неполяризованным состоянием, следствием чего являются ослабление связи и перераспределение электронной плотности, подтвержденные кластерным модельным расчетом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхность аноднополяризуемых переходных металлов обладает сильным устойчивым каталитическим действием и определяющим влиянием на химические превращения в приэлектродном пространстве. В основе указанного влияния лежит создание адсорбционных комплексов с металлом в качестве комплексообразователя и лигандами-молекулами органического вещества.

Таблица 1
Значения критических потенциалов $E_{кр}$ (В) для Ti, V, Nb, Ta, Mo в 0,1 М перхлоратных спиртовых растворах

Растворитель	Металл				
	Ti	V	Nb,	Ta	Mo
метанол	0,43	0,55	0,50	0,40	0,82
этанол	0,18	0,32	0,27	0,15	0,57
пропанол	0,08	0,23	0,15	0,10	0,46
бутанол	-0,08	0,10	0,02	-0,10	0,30

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. Л: Химия, 1968.

2. Феоктистов Л. Г., Томилов А. П., Фиошин М. Я. // Итоги науки и техники. Электрохимия. ВИНТИ. 1982. Т. 18. С. 264.

3. Пономаренко Р. И., Бадовская Л. А., Латаш-ко В. М., Посконин В. В., Ханаху З. Р., Попова А. А. // Материалы XI Межд. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. Москва, 2003.

4. Лилин С. А., Григорьев В. П., Оше Е. К., Нечаева О. Н., Попова А. А. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 12. С. 1461.

Попова Ангелина Алексеевна — заведующая кафедрой физической и коллоидной химии Майкопского государственного технологического университета, кандидат химических наук, доцент; тел.: (8772) 523217, e-mail: popova@maykop.ru

Popova Angelina A. — chief of physical and colloid chemistry department, Maikop State Technological University, Dr.Ph., a senior lecturer; tel.: (8772) 523217, e-mail: popova@maykop.ru