

УДК 547.567:[543.552+543.554.2]:544.654.076.324.4:547

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М.А. Гаврилова, Г.Б. Слепченко, Е.В. Михеева

Томский политехнический университет

E-mail: microlab@tpu.ru

Методом дифференциальной вольтамперометрии исследовано электрохимическое окисление гидрохинона и пирокатехина на стеклоуглеродном и органо-модифицированном стеклоуглеродном электродах в зависимости от pH фонового электролита. Рассчитаны эффективные константы диссоциации различных форм гидрохинона и пирокатехина.

Ключевые слова:

Вольтамперометрия, метод, определение, анализ, гидрохинон, пирокатехин, органо-модифицированные электроды, тозилатные соли арилдиазония.

Key words:

Voltammetry, technique, way, the analysis, hydroquinone, pyrocatechin, the organo-modified electrodes, aryl diazonium tosylates.

В последние десятилетия природные фенольные соединения привлекают внимание исследователей в качестве перспективных веществ для получения биологически активных препаратов и лекарственных средств. Наибольшим разнообразием химических свойств и биологической активности отличаются фенольные соединения с двумя и более гидроксильными группами в бензольном ядре. Гидрохинон и пирокатехин обладают ярко выраженными антиоксидантными свойствами, связанными с наличием в их структуре подвижных атомов водорода в гидроксильных группах, которые легко отдают этот атом водорода при взаимодействии со свободными радикалами [1, 2].

Для определения фенольных соединений широко используются электрохимические методы анализа [3]. В вольтамперометрическом анализе повышенный интерес вызывает определение органических веществ на модифицированных электродах. Модификация электродов может оказывать существенное влияние не только на величину аналитического сигнала, но и на значение электродного потенциала электроокисления органического вещества, зависящего от pH среды.

Целью работы являлось исследование электрохимического окисления гидрохинона и пирокатехина на стеклоуглеродном и органо-модифицированном тозилатной солью арилдиазония с карбоксильной группой в качестве заместителя стеклоуглеродном электродах в зависимости от pH фонового электролита.

Экспериментальная часть

В качестве индикаторных электродов использовали стеклоуглеродный и органо-модифицированный раствором тозилатной соли арилдиазония с карбоксильной группой в качестве заместителя стеклоуглеродный электроды. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Вольтамперограммы регистрировали на «Комплексе аналитическом вольтамперометрическом СТА» для аналитических измерений (ТУ

4215-001-20694097-98) в дифференциальном режиме регистрации вольтамперограмм при потенциале электролиза E_0 $-0,3$ В; времени 30 с; скорости развертки потенциала 30 мВ/с и температуре 25 °С.

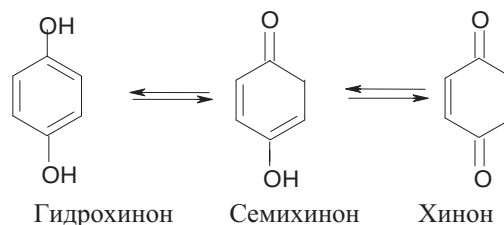
Определение pH проводили с использованием переносного pH-метра-милливольтамперметра (рН-673). Погрешность в определении pH раствора не превышала $\pm 0,1$ %.

Рабочие растворы гидрохинона и пирокатехина (квалификация «х.ч.») готовили растворением навески в этиловом спирте. Раствор тозилатной соли арилдиазония 4- $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TsO}^-$ ($\text{R}=\text{COOH}$) концентрации $1,86 \cdot 10^{-5}$ моль/л готовили растворением навески в бидистиллированной воде.

Модификацию электродов осуществляли их выдерживанием в 0,001 М водном растворе диазотиевой соли в течение 5 с.

Результаты и их обсуждение

Наиболее важными реакциями фенольных соединений с двумя гидроксильными группами является их окисление до хинонов. Процесс окисления осуществляется в две стадии: на первой стадии в результате одноэлектронного окисления образуются семихинон, который на второй стадии отдает еще один электрон с образованием хинона [4].



Способность фенольных соединений легко окисляться была использована для их вольтамперометрического определения на графитовых электродах. В качестве индикаторных были использованы стеклоуглеродный (СУЭ) и органо-модифицированный раствором тозилатной соли арилдиазония с карбоксильной группой в качестве заместителя стеклоуглеродный электрод (МСУЭ- COOH).

Механизм и скорость протекания электродного процесса при вольтамперометрическом определении дигидроксibenзолов в сильной степени зависит от pH среды. Зависимость потенциалов пика электроокисления гидрохинона и пирокатехина представлена на рис. 1.

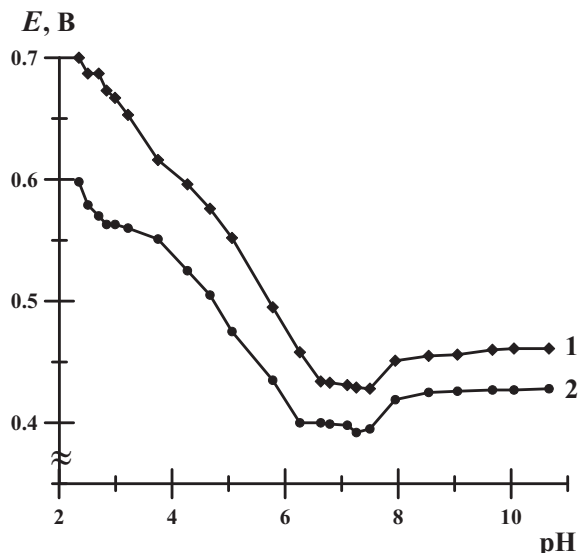


Рис. 1. Зависимость потенциала пика окисления пирокатехина (1) и гидрохинона (2) от pH среды на МСУЭ-СООН

Из рис. 1 следует, что с увеличением концентрации гидроксид-ионов происходит смещение потенциала пика в катодную область, то есть способствует облегчению процесса электроокисления дигидроксibenзолов, что, по-видимому, связано с протеканием ступенчатой реакции депротонизации различных форм гидрохинона и пирокатехина. Депротонизация может предшествовать стадии отдачи электрона от молекулы деполаризатора к электроду или протекать одновременно с ней.

По мере повышения pH фонового электролита изменяется форма нахождения вещества в растворе, определяемая протолитическим равновесием. Известно, что в водных растворах фенольные соединения могут находиться в катионной, нейтральной или анионной формах. Так как на отрыв электрона от нейтральной частицы требуется меньше энергии, чем от катионной, то потенциалы пиков электроокисления гидрохинона и пирокатехина в нейтральной среде, где преобладают нейтральные формы молекул, ниже, чем в кислой.

Потенциал пика органического вещества в растворе определяется не соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм в уравнении Нернста, а кинетикой переноса электронов, и, возможно, протонов [5]. В этом случае зависимость E от pH определяется выражением:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{H^+}^v = E^0 - \frac{\nu RT}{zF} \text{pH},$$

где $E_{1/2}$ – потенциал пика; E^0 – стандартный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; z – число электронов, принимающих

участие в электродном процессе; F – постоянная Фарадея; $a_{H^+}^v$ – активность ионов водорода; ν – число протонов, принимающих участие в электродном процессе.

Тангенсы углов наклонов зависимостей E от pH для гидрохинона и пирокатехина соответственно составили 0,0588 и 0,0592, что свидетельствует об участии в электродных процессах одного электрона и одного протона.

Характер зависимости потенциала пика от pH обусловлен смещением протолитического равновесия органического вещества в растворе. Значения pH в точках пересечения продолжений прямых участков экспериментальных зависимостей потенциала пика от pH соответствуют величинам pK_a [6]. Рассчитанные из экспериментальных данных эффективные константы диссоциации различных форм исследуемых дигидроксibenзолов составили: 6,35 и 7,53 для гидрохинона и 6,64 и 7,58 для пирокатехина.

Зависимости тока электроокисления пирокатехина от pH на стеклоуглеродном и органо-модифицированном стеклоуглеродном электродах представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что при увеличении pH ток электроокисления пирокатехина уменьшается, что, по-видимому, связано с изменением механизма электрохимического окисления органического вещества с увеличением pH.

dI/dE , мА/мВ

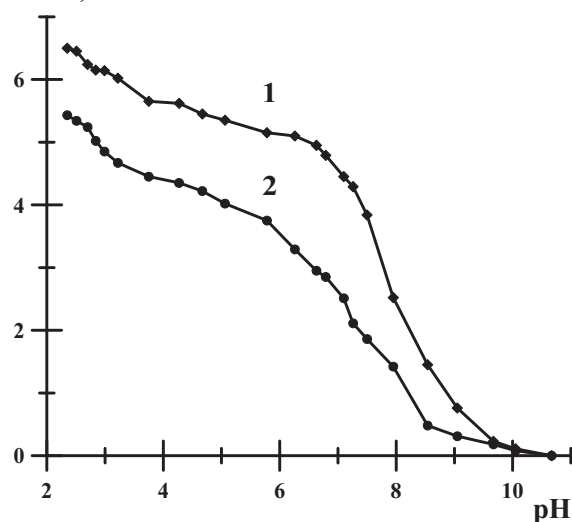


Рис. 2. Дифференциальные зависимости тока окисления пирокатехина от pH среды на СУЭ (1) и МСУЭ-СООН (2)

При использовании в качестве индикаторного органо-модифицированного стеклоуглеродного электрода ток пика окисления пирокатехина на 20...25 % меньше тока пика, регистрируемого на немодифицированном электроде за счёт эффекта блокировки поверхности, что подтверждено литературными данными [7]. Авторы объясняют данный эффект депротонированием карбокси-группы при pH=7 и связывают его, прежде всего, со значительно более высокой гидрофобностью модифи-

цированного электрода по сравнению с исходным стеклоглеродом. Аналогичные экспериментальные зависимости получены и для гидрохинона.

Выводы

При исследовании электрохимического окисления гидрохинона и пирокатехина на органомодифицированном стеклоглеродном электроде в зависимости от pH среды показано, что модификация электрода не оказывает влияния на потен-

циалы пиков электроокисления исследуемых диоксибензолов, токи пиков гидрохинона и пирокатехина снижаются на 20...25 %. Процесс электрохимического окисления гидрохинона и пирокатехина протекает с участием одного электрона и одного протона. Рассчитанные из экспериментальных данных эффективные константы диссоциации различных форм исследуемых дигидроксибензолов составили 6,35 и 7,53 для гидрохинона и 6,64 и 7,58 для пирокатехина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. — Киев: Наукова думка, 1976. — 260 с.
2. Абрамченко В. Антиоксиданты и антигипоксанты в акушерстве. — СПб.: Химия, 2001. — 400 с.
3. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. — Л.: Химия, 1986. — 592 с.
4. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: способность и реакционная эффективность. — М.: Наука, 1988. — 247 с.
5. Органическая химия. Кн. 1 / под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. Пер. с англ. — М.: Химия, 1988. — 469 с.
6. Kenji Kano, Kazuya Bunji, Tanekazu Kubota. Voltammetric determination of acid dissociation constants of pyrroloquinoline quinine and reduced form under acidic conditions // Bioelectrochemistry and bioenergetics. — 1990. — V. 24. — № 2. — P. 193–201.
7. Delamar M., Hitmi R., et al. Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — V. 114. — № 5. — P. 5883–5884.

Поступила 10.03.2011 г.

УДК 543.55

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АНОДНОЙ ПЛЁНКИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ

К.С. Чemezova, Н.М. Хлынова, В.В. Серов*

Тюменский государственный нефтегазовый университет

*Тюменский государственный университет

E-mail: khlinova@tsogu.ru

Обсуждается процесс образования новой фазы на границе электрод-раствор. Приводятся результаты математического моделирования процесса электроосаждения анодной плёнки для случая одновременного образования на поверхности электрода двух форм осадка: монослойной плёнки и трехмерной фазовой плёнки малорастворимого соединения.

Ключевые слова:

Анодная пленка, электроосаждение, электрорастворение, монослой, фазовый слой, две формы осадка.

Key words:

Anodic film, electro-sedimentation, electro-dissolution, adsorbed layer, faze layer, two forms of sediment.

При образовании малорастворимых солей на поверхности металлического электрода из сильно разбавленных растворов возможно образование двух форм осадка этих соединений. При достаточно малых значениях концентрации анионов в растворе или малом времени анодной поляризации образуется первая форма осадка, соответствующая его распределению по поверхности в виде слоя мономолекулярной толщины (адсорбционного слоя). Катодные кривые электрорастворения осадка характеризуются при этом одним пиком тока на вольтамперограмме или одной задержкой потенциала на хронопотенциограмме. С увеличени-

ем концентрации анионов в растворе или времени электроосаждения на электроде появляется вторая форма осадка: кристаллические зародыши малорастворимой соли (фазовый слой). Экспериментально это проявляется в появлении второго пика тока на вольтамперограмме (или второй задержки потенциала на хронопотенциограмме). Количество соединения, соответствующее адсорбционному слою, стремится к постоянному, определенному для каждой системы значению, количество второй формы осадка растет непрерывно.

Указанные закономерности наблюдались различными авторами при образовании малорастворимых соединений.