

На правах рукописи



Магомедова Залмо Магомедовна

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА П-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ**

Специальность: 02.00.05 – электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Махачкала 2010

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Дагестанский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Хидиров Шагабуди Шайдабекович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Берзина Нинель Петровна

кандидат химических наук, в.п.с.
Свешникова Жаннет Алексеевна

Ведущая организация: Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фrumкина РАН (г. Москва)

Защита диссертации состоится 08 июля 2010 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета (читальный зал) по адресу: 350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149; с авторефератом – на сайте <http://www.kubsu.ru>.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.101.10.

Автореферат разослан «08» июня 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.101.10
кандидат химических наук



Ф.А. Колоколов

2010А
20413

Р.О.С. НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
С.М. КВЕРГА
07.10.817

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Электрохимические методы открывают широкие возможности для синтеза различных органических соединений. На катоде осуществляют реакции электрохимической димеризации, гидроклизации, катодного восстановления нитросоединений, нитрилов, отщепления галогенидов от галогенорганических соединений и др. На аноде проводят окисления органических веществ с различными функциональными группами, в частности, осуществляют реакции замещения и присоединения, реакции алкоксилрования, ацетоксилирования.

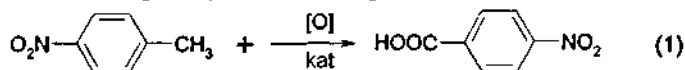
В промышленности использованы пока лишь немногие процессы электросинтеза органических соединений. Одной из причин служит то, что механизм электродных реакций с участием органических веществ изучен пока недостаточно.

Наряду с промышленным большое значение имеет так называемый специальный электросинтез, ориентированный на получение соединений и материалов, не образующихся в обычных химических процессах или требующих очень жестких условий при химическом синтезе. Электросинтез широко используется и в получении ряда препаратов медицинского назначения.

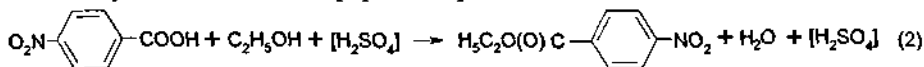
В ряде случаев электрохимические методы синтеза, в частности, фармацевтических препаратов основаны на некоторых их преимуществах перед традиционными методами органического синтеза: они экологически безопасны и более безотходны, поскольку исключают использование сильных окислителей и восстановителей – обычно агрессивных и токсичных; селективность электродных реакций выше, чем химических и может регулироваться путем поддержания заданного потенциала, плотности тока, введения добавок и модифицирования поверхности электрода; электросинтез позволяет сократить число стадий процесса, увеличить чистоту и выход конечного продукта.

Химический синтез этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты, известного как лекарственное вещество – анестезин, получают из *m*-нитротолуола по следующей схеме:

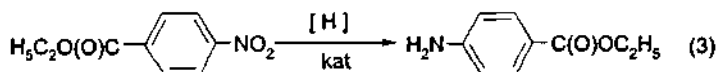
окисление *m*-нитротолуола до *m*-нитробензойной кислоты



получение этилового эфира *m*-нитробензойной кислоты



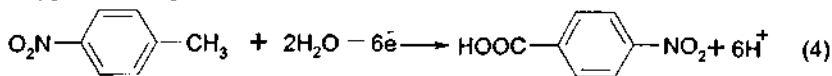
восстановление этилового эфира *m*-нитробензойной кислоты до этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты



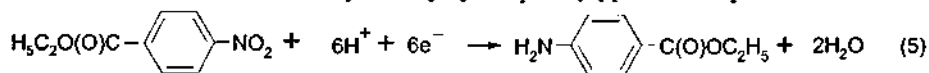
Последняя реакция входит и в схему промышленного синтеза. По этой схеме для синтеза этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты могут быть использованы и другие окислители, восстановители, катализаторы.

Недостатками химического способа синтеза этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты являются многостадийность и трудоемкость процесса, необходимость затраты большого числа дорогих и дефицитных реактивов, сильных окислителей и восстановителей, катализаторов, невысокая чистота конечного продукта.

Реакции (1,3) входящие в схему получения этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты из *p*-нитротолуола, являются окислительно-восстановительными и могут быть осуществлены электрохимическим путем. В частности, *p*-нитротолуол на аноде с участием молекул воды может быть окислен по уравнению реакции:



Этиловый эфир *p*-нитробензойной кислоты на катоде может быть восстановлен до анестезина по следующему суммарному уравнению реакции



Исследование электродных реакций с участием *p*-нитротолуола и этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты имеет большое практическое значение, а также способствует дальнейшему развитию теоретических представлений об электродных процессах в растворах органических соединений, что определяет актуальность данной работы.

Цель работы состоит в выяснении закономерностей кинетики и механизма реакций окисления *p*-нитротолуола и восстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты для разработки высокоэффективного электрохимического метода синтеза лекарственного вещества - анестезина.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- изучение кинетики и механизма анодных реакций окисления *p*-нитротолуола на электродах разной природы;
- изучение кинетики и механизма катодной реакции электровосстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты на электродах с разным перепадом напряжения водорода для выбора оптимального режима электролиза этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты;
- анализ вольтамперметрических кривых в зависимости от состава раствора с учетом ограниченной растворимости этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты;
- изучение особенностей кинетики электровосстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты на электродах из платины, серебра, меди, свинца, олова и сопоставление констант уравнения Тафеля с константами электровосстановления водорода на этих металлах;
- проведение препаративных электролизных процессов с анализом и идентификацией промежуточных и конечных продуктов реакций окисления *p*-нитротолуола и восстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты;

Научная новизна.

Работа выполнена в перспективном научном направлении, заключающемся в выявлении и интенсификации новых электродных реакций синтеза лекарственных препаратов.

- Впервые показано, что электрохимическое окисление *n*-нитротолуола до *n*-нитробензойной кислоты может быть использовано в многостадийном процессе синтеза этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты.

- Показано, что *n*-нитротолуол подвергается электрохимическому окислению только в кислой и нейтральной средах через образования промежуточных продуктов - *n*-нитробензилowego спирта и *n*-нитробензальдегида, а в щелочной среде выступает только в качестве ингибитора кислородной реакции.

- Предложен механизм и определены электрохимические константы реакции электровосстановления этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты на электродных материалах с различным перепадом напряжения выделения водорода.

- Разработан и запатентован электрохимический способ синтеза этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты путем совмещения стадий окисления *n*-нитротолуола и восстановления этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты.

Практическая ценность работы.

Полученные результаты могут быть использованы в таких важных областях, как электрокатализ и электросинтез органических соединений – биологически активных веществ, лекарственных препаратов и ингибиторов коррозии.

Установленные закономерности для реакции анодного окисления *n*-нитротолуола находят широкое применение в реакциях препаративного органического синтеза.

Разработанный электрохимический способ синтеза этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты из *n*-нитротолуола отличается простотой, высокой производительностью, не требует окислителей и восстановителей, а конечный продукт отличается хорошей чистотой. Поэтому он может быть использован в тонкой химической технологии, т.к. обладает рядом преимуществ и позволяет получить чистый конечный продукт - этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты, который применяется в области медицины под названием анестезин и является основой многих препаратов, обладающих местноанестезирующим действием.

Апробация работы.

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены: на Всероссийских научно-практических конференциях "Химия в технологии и медицине" (Махачкала, 2000 - 2002), XVIII-ом Национальном Химическом Конгрессе (Турция, Карс, 2004); XVI Всероссийском совещании по электрохимии органических соединений «ЭХОС - 2006», (Новочеркасск, 2006), годичных научных сессиях профессорско - преподавательского состава ДГУ (Махачкала, 2001-2008), Всероссийских научных конференциях по физико-химическому анализу, ДГПУ, НИИ ОНХ (г. Махачкала 2004, 2007гг.), Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» ДГУ (г. Махачкала 2008г.), IV Международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получе-

ния новых материалов: исследования, инновации и технологии» (г. Астрахань 2010г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 14 печатных работ в виде статей и тезисов докладов, в том числе две статьи в реферрируемых журналах и получен один патент.

Объём и структура диссертации. Диссертация изложена на 129 страницах, включая библиографию. Работа состоит из введения, трех глав и списка использованной литературы. Библиографический указатель включает 141 ссылок на отечественных и иностранных авторов. Работа иллюстрирована таблицами и рисунками, в том числе хроматограммами, ИК- и ЯМР-спектрами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность и цель исследования.

В первой главе рассмотрены литературные данные процессов практического электрохимического синтеза ароматических органических соединений, а также электродные реакции окисления толуола и восстановления нитробензола и их замещенных.

Анализ показывает, что данные электрохимического окисления и восстановления ароматических нитросоединений в основном касаются влияния строения молекулы, т.е. разных по природе заместителей бензольного ядра на кинетику и механизм электродных реакций. Конкретные данные по реакциям электроокисления и электровосстановления исследуемых в работе соединений практически отсутствуют.

Практически реализованные процессы электросинтеза ароматических соединений встречаются только односторонние – или анодные или катодные. Совместный анодно-катодный процесс с их участием также не осуществлен.

Во второй главе описаны использованные физические-химические (потенциостатический, циклической вольтамперометрии, препаративного электросинтеза, потенциометрический, ИК-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия) и аналитические (газожидкостная хроматография, элементный анализ) методы.

Поляризационные измерения проводились с использованием потенциостатов П-5827М и ПИ-50.1, вольтметра В722А, миллиамперметра НДА- 2 и миллиамперметр - милливольтметра М2038. Регистрация тока поляризации и потенциала рабочего электрода осуществлялась при помощи электронного потенциометра ЛКД 4 – 003.

В качестве рабочего электрода использовали угольные электроды: графитовый электрод от спектрографа спектральной чистоты и графит марки ВЧ; платину-, медь-, серебро-, свинец-, олово- 99,99 чистоты. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод, а вспомогательным – платиновый электрод. Все значения потенциалов пересчитаны и приведены по водородной шкале.

Для проведения электрохимических измерений использовалась трехэлектродная ячейка (рис.1). Такая ячейка обеспечивает проведение потенциостатических, потенциодинамических и других исследований с использованием потенциостата. Рабочий электрод, электрод сравнения и вспомогательный элект-

трод отделяли друг от друга. Разделение проводилось краном со шлифом. При этом снижается возможность загрязнения рабочего раствора продуктами электролиза, образующимися в отделении вспомогательного электрода.

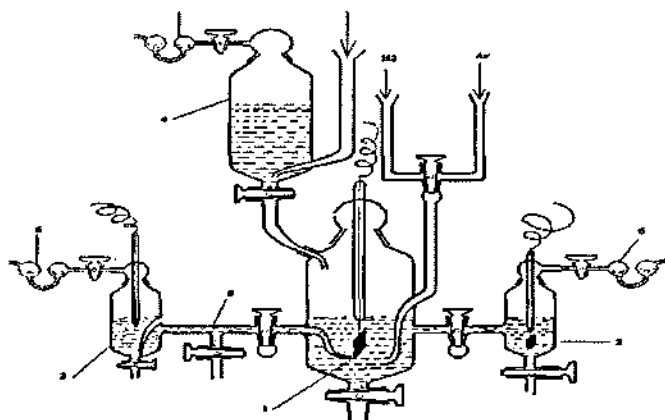


Рисунок 1 – Схематическое изображение трехэлектродной электрохимической ячейки: 1- отделение рабочего электрода; 2- сосуд электрода сравнения; 3- отделение вспомогательного электрода; 4- сосуд для подготовки растворов фона и добавок; 5- соединительный мостик; 6- жидкостные затворы.

Препаративный электросинтез проводили в диафрагменном электролизере, схема которого представлена в рисунке 2.

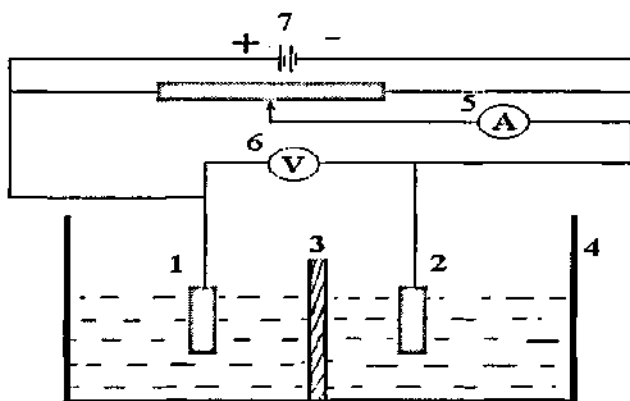


Рисунок 2 – Принципиальная схема электрохимической установки для электросинтеза: 1-анод; 2-катод; 3-мембрана; 4-корпус электролизера; 5-амперметр; 6-вольтметр; 7-источник постоянного тока с регулируемым напряжением.

Реактивы - серная кислота, *n*-нитротолуол, этиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты, гидроксид натрия, перхлорат калия использованы марки "О.С.Ч" или "Х.Ч." Растворители - этиловый спирт, ацетонитрил и вода очищались путем перегонки.

Идентификация промежуточных и конечных продуктов проводилась путем снятия ИК-спектров, методом ГЖХ на газо-жидкостном хроматографе и ЯМР-спектроскопии.

Третья глава посвящена обсуждению результатов эксперимента.

*Термодинамика реакций окисления *n*-нитротолуола и восстановления этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты*

Возможность реализации реакций окисления *n*-нитротолуола и восстановления этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты в условиях электролиза проверялась на основании термодинамического подхода. Как и для любой другой химической реакции для них справедливо термодинамическое соотношение

$$\Delta G = - nFE$$

где ΔG - свободная энергия реакции,

F - число Фарадея,

E - значение электродвижущей силы (ЭДС) соответствующей цепи.

Оно позволяет рассчитать изменение энергии Гиббса ΔG и константу равновесия K_p для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в цепи по соотношениям:

$$E = (RT/nF) \ln K_p$$

$$\Delta G = - RT \ln K_p$$

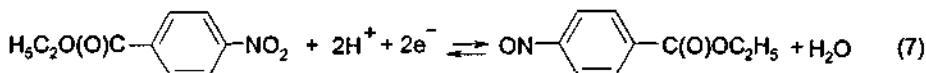
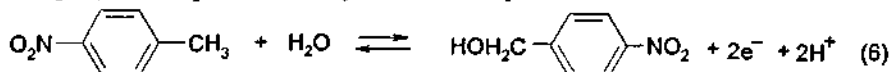
Нами была предпринята попытка определения ЭДС цепей с растворами *n*-нитротолуола и этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты. В качестве растворителя для обоих веществ брали ацетонитрил, а электролитом служил 2,0М водный раствор H_2SO_4 .

Было обнаружено, что измеряемые значения ЭДС не следуют уравнению Нернста, т.е. электрохимическое равновесие не устанавливается. Такое явление типично для многих систем с участием органических соединений. Оно обусловлено тем, что на платиновом электроде происходит адсорбция органических соединений, сопровождающаяся разнообразными их превращениями. В литературе нам не удалось найти величины свободных энергий соответствующих процессов, что не позволяет рассчитать их редокс-потенциалы.

На возможность возникновения сложной совокупности ряда редокс-систем при протекании процессов с участием органических соединений указано в литературе. Общий процесс окисления *n*-нитротолуола и восстановление этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты, протекающий с участием шести электронов может быть разбит на отдельные двухэлектронные стадии с образованием промежуточных продуктов.

В принципе из-за сложного многостадийного характера изучаемых процессов и наличия устойчивых промежуточных продуктов, устанавливающиеся

потенциалы могут отвечать некоторым равновесиям с участием промежуточных продуктов. Предполагаем установление равновесий типа



ЭДС окислительно-восстановительных полуэлементов

Ag/Pt/n-ИТ, CH₃CN, H₂SO₄Cl, AgCl, Ag

Ag/Pt/ЭЭ n-НБК, CH₃CN, H₂SO₄Cl, AgCl, Ag

при 298°K составляла 0,210В (н.в.э) и 0,09В (н.в.э) соответственно.

Энергия Гиббса равна суммарной энергии предполагаемой окислительно-восстановительной системы ($\Delta G = -96,48 \text{ кДж/моль}$), а значение константы равновесия составляет $K_p = 8,3 \cdot 10^{16}$. Значения энергии Гиббса и константы равновесия системы указывают на возможность практической реализации суммарной окислительно-восстановительной реакции образования конечных продуктов электролизом.

Анодные реакции с участием п-нитротолуола

Электроокисление п-нитротолуола на платиновом электроде изучено в широкой области анодных потенциалов с разными составами и рН раствора.

На рис. 3 приведены вольтамперограммы анодной реакции с участием п-нитротолуола.

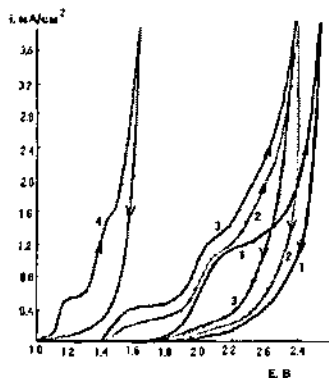


Рисунок 3 – Вольтамперограммы платинового электрода в фоновом растворе $\text{CH}_3\text{CN} + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$ (1) и в присутствии п-нитротолуола при концентрациях, М: 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4). $V = 80\text{мВ/с}$.

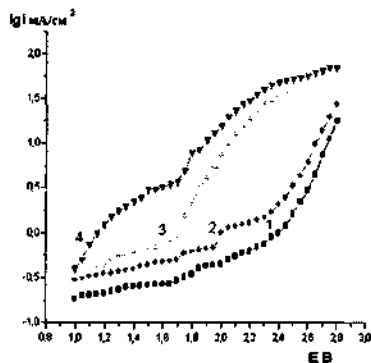


Рисунок 4 – Анодные стационарные потенциостатические поляризационные кривые гладкого платинового электрода в растворе $\text{CH}_3\text{CN} + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$ (1) и в присутствии п-нитротолуола при концентрациях, М: 0,2(2); 0,3(3);0,4(4)

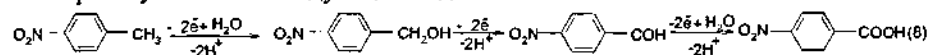
Как видно из вольтамперной кривой наряду с волной кислородной реакции наблюдаемой в фоновом растворе появляется еще одна волна, обусловленная окислением *p*-нитротолуола. Значения потенциалов, при которых она появляется, зависит от концентрации *p*-нитротолуола.

Влияние концентрации вещества изучали с интервалом 0,1М. Так, если в 0,1 и 0,2М растворах волна окисления начинается при потенциале 1,4В, а в 0,3М смещается в менее положительную сторону на 300 мВ и выявляется уже при 1,1В с раздвиганием на две волны: первая при потенциалах 1,0-1,3 В и вторая - 1,3-1,45 В.

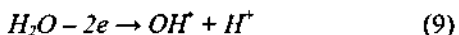
В стационарных условиях при электрохимическом окислении *p*-нитротолуола, с увеличением его концентрации токи электроокисления возрастают. Также хорошо выявляется зависимость скорости электроокисления *p*-нитротолуола от концентрации (рис.4). По форме поляризационная кривая в 0,2М растворе *p*-нитротолуола повторяет кривую фонового раствора. В 0,3М растворе *p*-нитротолуола плотность тока существенно возрастает, особенно, в области потенциалов выделения кислорода ($E > 1,75$ В).

Потенциостатическая поляризационная кривая с концентрацией *p*-нитротолуола 0,4М существенно отличается от фоновой кривой во всем интервале анодных потенциалов. Ее можно разделить на два участка с предельными значениями диффузионных токов: область потенциалов, предшествующая выделению кислорода, и область потенциалов выделения кислорода. Наибольшая разность в плотностях тока между фоновой кривой и кривой с *p*-нитротолуолом наблюдается во второй области ($E > 1,75$ В). Таким образом, следует, что с ростом концентрации *p*-нитротолуола в растворе закономерно возрастает скорость его электроокисления.

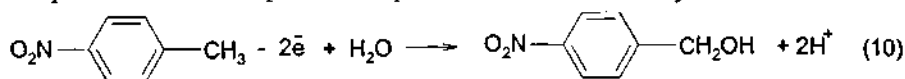
В кислой и нейтральной среде суммарное уравнение реакции окисления *p*-нитротолуола имеет следующий вид:

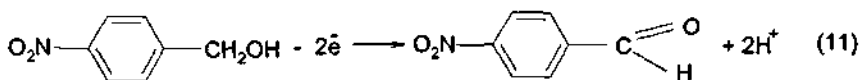


Наличие на поляризационных кривых четко выраженных двух участков электроокисления свидетельствует, по видимому, об электроокислении *p*-нитротолуола через образование промежуточных продуктов - *p*-нитробензильного спирта и *p*-нитробензальдегида с участием поверхностно-активных OH^- частиц, образующихся по сопряженной электрохимической реакции:



Можно предположить, две волны окисления на циклических вольтамперограммах (рис.1), как и два участка на стационарных поляризационных кривых (рис.2), соответствуют двум суммарным уравнениям реакций образования *p*-нитробензильного спирта и *p*-нитробензальдегида по следующей схеме:





Синтез промежуточных продуктов окисления *p*-нитротолуола проводился методом препаративного электролиза при контролируемых плотностях токов, соответствующих потенциалам 1,6В и 2,2В.

При плотности тока $0,0035 \text{ A/cm}^2$ выделен и идентифицирован *p*-нитробензиловый спирт, а при $0,02 \text{ A/cm}^2$ - *p*-нитробензальдегид. Идентификацию осуществляли путем реакций качественного анализа, ИК-спектрометрии, хроматографии и ЯМР-спектроскопии.

Идентификация методом газо-жидкостной хроматографии показывает, что по времени удерживания продуктов в спиртовых растворах смесь состоит в основном из *p*-нитробензальдегида и *p*-нитробензилового спирта (рис.5-6).

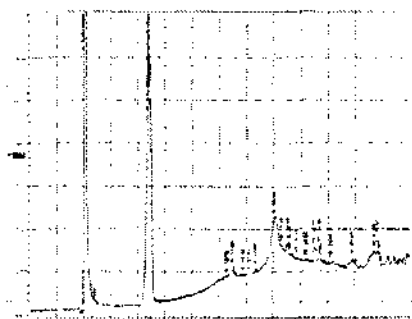


Рисунок 5 - Хроматограмма *p*-нитробензилового спирта - промежуточного продукта окисления *p*-нитротолуола при $i=0,0035 \text{ A/cm}^2$

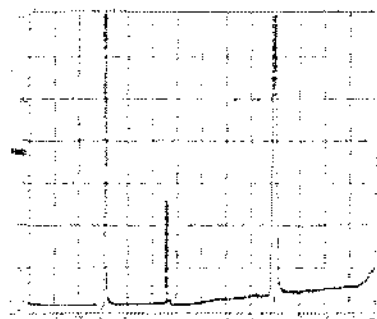


Рисунок 6 - Хроматограмма *p*-нитробензальдегида - промежуточного продукта окисления *p*-нитротолуола при $i=0,02 \text{ A/cm}^2$

Электроокисление *p*-нитротолуола в щелочной среде показывает, что в этой среде происходит подавление процессов, связанных с образованием и выделением кислорода. В щелочной среде нитросоединения приобретают способность растворяться с образованием солей. По-видимому, адсорбция *p*-нитротолуола на поверхности анода происходит отрицательным концом нитрогруппы. Конкуренциная адсорбция на аноде молекул *p*-нитротолуола и OH^- ионов приводит к тому что, метильная группа практически не подвергается электроокислению.

Абсолютно различное поведение *p*-нитротолуола в щелочной и кислой растворах объясняется тем, что в зависимости от pH среды меняется характер адсорбции молекул *p*-нитротолуола на поверхности платинового электрода.

*Катодные реакции с участием этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты*

Важными характеристиками при изучении кинетики и механизма электродных реакций являются электрохимические константы уравнения Тафеля a

и α , которые нами использованы для выявления закономерности изменения перенапряжения и сравнения с изменением перенапряжения водородной реакции на различных электродных материалах. Изученные реакции относятся к необратимым реакциям, поэтому величина α характеризует величину перенапряжения при данной плотности тока и тем самым отклонение процесса от обратимого состояния.

Ниже представлены экспериментальные данные по кинетике и механизму электровосстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты в зависимости от материала катода, потенциала электрода, природы растворителя и pH среды. Выбор материала катода проводился с учетом используемой электрохимической системы, в которой протекают одновременно несколько реакций. В этих условиях одним из требований, предъявляемых к материалу катода является достаточно отрицательная величина потенциала разряда фона, а в водных растворах - потенциала выделения водорода по сравнению с потенциалом восстановления исследуемого вещества. В связи с этим в качестве материала катода были выбраны металлы с различным перенапряжением водорода: с низким перенапряжением - Pt, со средним - Cu, Ag и с высоким - Sn, Pb, а также угольный электрод.

Более глубокое восстановление протекает на катодах с высоким перенапряжением водорода. В определенных условиях электровосстановление ароматических нитросоединений на свинце и олове дают возможность получать соответствующие амины с выходами близкими к количественным.

*Электровосстановление этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты на угольном электроде*

На вольтамперограммах угольного электрода в растворе 2M H₂SO₄ при разных скоростях развертки потенциала наблюдается катодная волна восстановления с максимумом тока при потенциале 0,4В, которая с увеличением скорости развертки потенциала возрастает (рис.7).

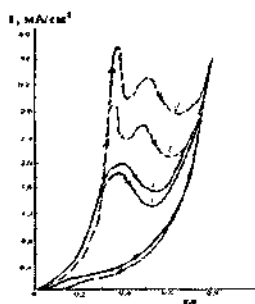


Рисунок 7 - Циклические вольтамперограммы угольного электрода в растворе 2M H₂SO₄ (1,2) и в присутствии 0,05M O₂NC₆H₄C(O)OC₂H₅ (1',2') при скоростях развертки потенциала 40 мВ/с (1,1') и 80 мВ/с (2,2')

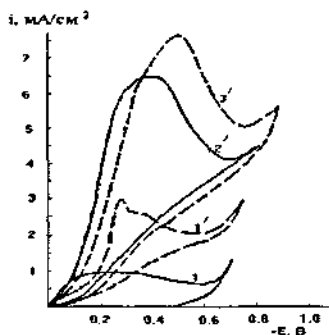
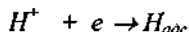


Рисунок 8 - Циклические вольтамперограммы угольного электрода в растворе C₂H₅OH+1,0M H₂SO₄ (1) и в присутствии 0,05M(1') и 0,1M (2,3) O₂NC₆H₄C(O)OC₂H₅ при скоростях развертки потенциала 40 мВ/с (1,1',2') и 80 мВ/с (3)

Экспериментальные результаты по электровосстановлению этилового эфира п-нитробензойной кислоты в водно-органической среде показывают, что увеличение ее концентрации в два раза и уменьшение концентрации донора протонов приводят к тому, что все три стадии электрохимической реакции восстановления характеризуются одним максимумом тока (рис.8).

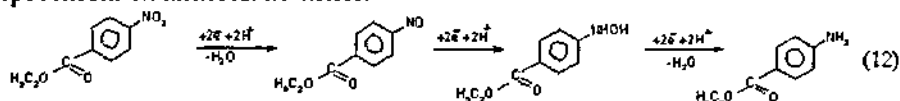
Максимум тока при $E=0,4В$, по-видимому, соответствует адсорбции водорода по уравнению реакции:



При потенциале $E > 0,5В$ наблюдается новый подъем тока, связанный с выделением водорода.



В присутствии 0,05 моль/л этилового эфира п-нитробензойной кислоты на вольтамперограмме появляются два четко выраженных максимума тока при катодных потенциалах 0,35 и 0,55В, которые, могут быть обусловлены последовательными стадиями реакций электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты по схеме:



Процесс электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты протекает необратимо, следовательно, перенос протонов может предшествовать переносу электронов или происходить одновременно с ним в едином элементарном акте. Протонырование и дегидрирование продуктов реакции на скорости электродного процесса не сказывается.

Электровосстановление этилового эфира п-нитробензойной кислоты на Си и Ag - электрода.

Сравнение вольтамперограмм медного электрода в водном и спиртовом растворах этилового эфира п-нитробензойной кислоты на Си-электроде показывает, что в водном растворе весь электровосстановительный процесс выражен одним максимумом тока ($E=0,6В$), а в спиртовом растворе как это видно на рис.9- три максимума тока при потенциалах: 0,5; 0,65 и 0,75В. Такое отличие указывает на особый характер протекания процесса на меди при замене воды на спирт.

По-видимому, три волны восстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты, наблюдаемые на вольтамперограмме медного электрода, соответствуют трем стадиям суммарной электродной реакции, протекающей с участием шести электронов (12). В литературе редко встречаются случаи, когда электровосстановление сложного органического вещества, протекающее с участием значительного числа электронов (в данном случае – шести) выявлялось поэтапно.

Результаты, полученные в потенциодинамическом режиме подтверждаются и в стационарных условиях, когда на стационарной потенциостатической поляризационной кривой в полулогарифмических координатах выявляются ли-

нейные участки электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты, подчиняющиеся тафельской зависимости.

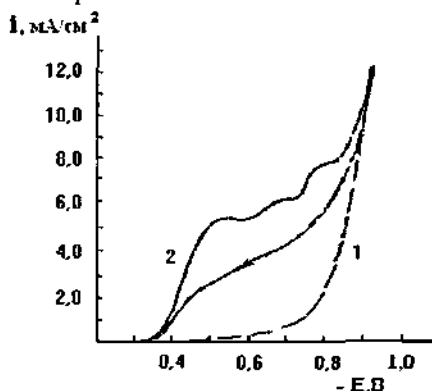


Рисунок 9 – Вольтамперограммы медного электрода, в фоновом растворе $C_2H_5OH + 2.0M H_2SO_4$ (1) и в присутствии $0.05M O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5$ (2)

Вольтамперограммы электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты полученные на серебряном электроде в водном растворе выражено двумя максимумами тока в области катодных потенциалов 0,4 и 0,5В и представлены на рис.10. В спиртовом растворе они смещены в катодную сторону и выявляются при потенциалах 0,5; 0,65 и 0,75В (рис. 11). Предположить, что волны восстановления (или одна из волн) связаны с восстановлением спиртовой группы, исключается, т.к. в фоновых растворах они не выявляются.

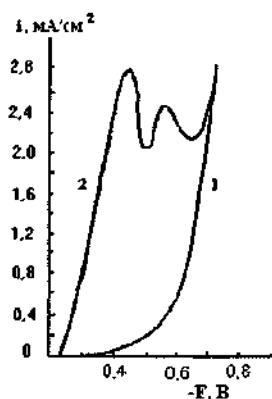


Рисунок 10 – Вольтамперограммы серебряного электрода в фоновом растворе $2.0M H_2SO_4$ (1) и $0.05M O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5$ (2)

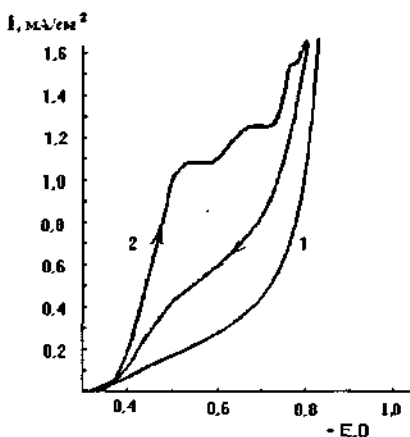


Рисунок 11 – Вольтамперограммы серебряного электрода, в растворе $C_2H_5OH + 1.0M H_2SO_4$ (1) и $0.05M O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5$ (2)

На первом участке (0,3-0,5В) скорость лимитируется электрохимической стадией переноса электрона, тафелевский коэффициент составляет 0,08В, а кинетическое уравнение имеет вид

$$E = 0,4 + 0,08 \lg i$$

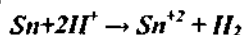
Скорость электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты на серебряном электроде такой же величины, что и на медном.

Электрохимическое восстановление эфира в стационарных условиях характеризуется двумя линейными участками в полулгарифмических координатах. На основании сравнения поляризационных измерений в потенциодинамическом и стационарном режимах на *Cu* и *Ag*, имеющих значение параметра *a* равное 0,5 в уравнении Тафеля для реакции восстановления, можно сказать, что по кинетике и механизму электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты они имеют большое сходство.

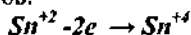
Кинетика электровосстановления на Sn-электроде

Катионы Sn^{+2} , Sn^{+4} могут быть катализаторами - переносчиками в электрохимическом процессе образования этилового эфира п-аминобензойной кислоты из этилового эфира п-нитробензойной кислоты. На вольтамперограмме *Sn*-катода в водном растворе 2,0М H_2SO_4 в присутствии этилового эфира п-нитробензойной кислоты появляется ток восстановления с единственным максимумом при потенциале 0,75В (рис.12).

Особый характер электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты в растворе серной кислоты на *Sn* можно объяснить тем, что оловянный электрод растворяется в серной кислоте и образуются Sn^{+2} ионы по уравнению реакции:



Последние также могут участвовать в восстановлении нитрогруппы эфира, путем передачи ей электронов.



По-видимому, молекулы нитрогруппы эфира, адсорбируясь на поверхности катода, могут принимать электроны не только от электрода, но и от Sn^{+2} -ионов, образующихся у поверхности электрода. Следует отметить, что скорость электровосстановления в кислой среде на *Sn*-катоде на два порядка выше, чем на меди и серебре.

Однако, практическая реализация этого процесса с такой скоростью представляется трудной задачей, так как растворимость этилового эфира п-нитробензойной кислоты в водном растворе серной кислоты при комнатной температуре не превышает 0,05 моли/л. Увеличение растворимости было осуществлено путем использования растворителя - ацетонитрила.

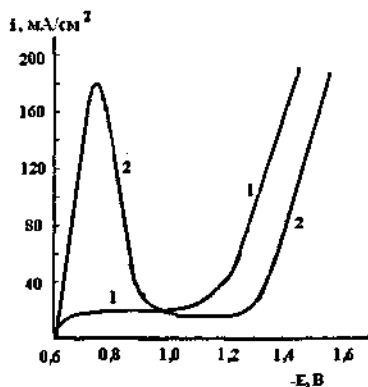


Рисунок 12 – Вольтамперограммы Sn-электрода в растворе $2,0M H_2SO_4$ (1) и в присутствии $0,05M O_2NC_6H_4(O)OC_2H_5$ (2)

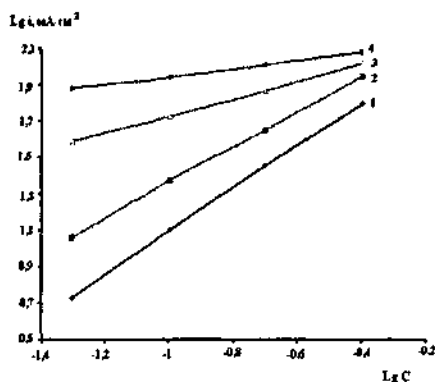


Рисунок 13 – Зависимость скорости электровосстановления $O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5$ от концентрации при значениях потенциала, В: 0,8 (1), 1,0 (2), 1,2 (3), 1,4 (4) Sn-электрода

Зависимость скорости электровосстановления от объемной концентрации эфира в логарифмических координатах при разных значениях катодных потенциалов на Sn-катоде (рис.13) показывает, что скорость электровосстановления зависит от объемной концентрации эфира в дробной степени $i=Kc^n$.

n порядок реакции	E_{const}
1,3	0,8
0,8	1,0
0,4	1,2
0,2	1,4

Дробные значения порядка реакции согласуются с закономерностями адсорбции и электровосстановления органических соединений на электродах с неоднородной поверхностью.

Электродная реакция электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты протекает с участием протонов практически во всех стадиях. Для выяснения влияния протонирования на процесс электровосстановления, нами было изучено влияние активности ионов водорода на скорость реакции в широкой области катодных потенциалов.

С увеличением концентрации доноров протонов скорость всех стадий суммарной электродной реакции в растворах с высокой концентрацией донора протонов увеличивается и вместе с тем различаются скорости отдельных стадий друг от друга, а также области потенциалов их протекания.

В разбавленном растворе серной кислоты (0,1M), когда активность ионов водорода примерно равна ее концентрации, практически судить о кинетическом характере процесса электровосстановления эфира невозможно. В концентрированных растворах (0,2 и 0,4M) на стационарных потенциостатических поляри-

зационных кривых выявляются участки (области потенциалов), по которым можно судить о кинетическом характере отдельных стадий суммарного электродного процесса. В более концентрированных растворах (1,0 и 2,0M), когда активность доноров протонов достаточно высокая, характер поляризации практически перестает зависеть от концентрации серной кислоты.

На основании полулогарифмической зависимости плотности тока от потенциала в растворах различных концентраций серной кислоты найдена зависимость скорости электродного процесса от активности ионов водорода. Порядок реакции $(d \lg i / d \lg a_{H^+})_{T, E, C, \dots} = n$, мало зависит от потенциала (рис. 14).

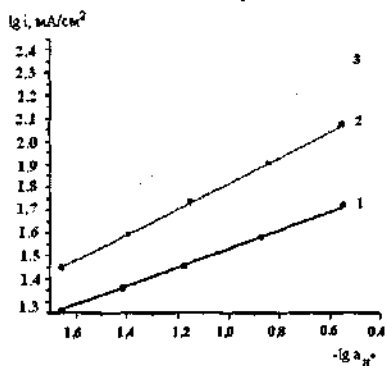


Рисунок 14 - Зависимость скорости электродного процесса от активности ионов водорода a_{H^+} при потенциалах, В: -0,7 (1), -1,1 (2), -1,5 (3)

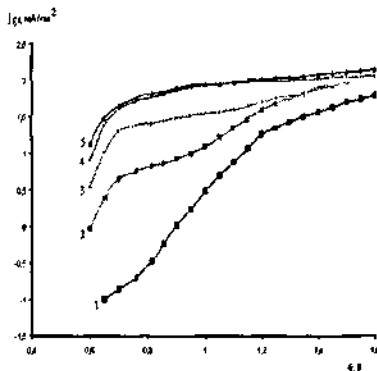


Рисунок 15 - Стационарные потенциостатические поляризационные кривые Sn-электрода в растворе $CH_3CN + 1,0M H_2SO_4$ (1) и в присутствии $O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5$, M: 0,05(2); 0,1(3); 0,2(4); 0,4(5)

Стационарные поляризационные кривые оловянного электрода в ацетонитрильных растворах различных концентраций этилового эфира п-нитробензойной кислоты показаны на рисунке 15.

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации $O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5$ ток электровосстановления возрастает. Максимальная скорость процесса достигается при концентрации 0,2M. Увеличение концентрации до 0,4 M практически не сказывается на поляризации по всей области катодных потенциалов.

Анализ поляризационных измерений реакций восстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты указывает на разные механизмы протекания процесса. Это видно из вольтамперограмм на которых число волн колеблется от одного до трех в зависимости от состава раствора, от материала электрода. Для систематизации данных по скорости электровосстановления с указанием числа волн и соответствующих максимальных значений плотности тока представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Потенциалы волны восстановления и максимальные значения плотности тока.

Исследуемый раствор	Материал катода	Потенциал волны восстановления, Е			Максимальная плотность тока, i_{max} (мА/см ²)		
		I	II	III	I	II	III
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4$	C	0,35	0,45	-	2,9	2,6	-
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + C_2H_5OH$	C	0,4	-	-	6,5	-	-
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + CH_3CN$	C	0,7	-	-	20	-	-
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4$	Cu	0,5	-	-	3,6	-	-
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + C_2H_5OH$	Cu	0,54	0,7	0,8	5,5	6,2	8,0
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4$	Ag	2,8	2,5		0,43	0,58	
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + C_2H_5OH$	Ag	0,57	0,7	0,78	1,1	1,25	1,57
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4$	Sn	0,8	-	-	180	-	-

Значения тафелевских констант a и b найденные для реакции восстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты на различных катодных материалах и для реакции выделения водорода представлены в таблице 2.

Значения констант a и b меняются в обычных пределах для исследуемой реакции восстановления эфира на всех изученных электродных материалах, лишь коэффициент b на Pb-катоде превышает 0,12.

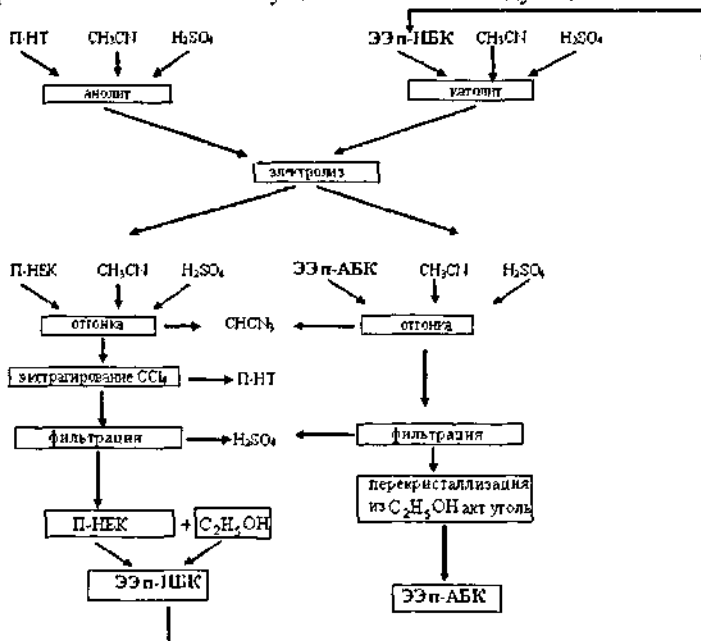
Таблица 2 - Значения тафелевских констант a и b для реакции восстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты и для реакции выделения водорода

Исследуемый раствор	Материал катода	Исслед. реакц		водород. реакц (лит.)	
		a	b	a	b
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + CH_3CN$	Pb	0,6	0,16	1,56	0,11
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + CH_3CN$	Sn	0,4	0,11	1,24	0,116
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + CH_3CN$	Ag	0,4	0,08	0,95	0,11
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + CH_3CN$	Cu	0,37	0,07	0,8	0,11
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + CH_3CN$	Pt	0,2	0,02	0,3	0,14
$O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2SO_4 + CH_3CN$	C	0,5	0,075		

Препаративный электросинтез этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты

Анодный процесс окисления *n*-нитротолуола до *n*-нитробензойной кислоты и катодный процесс восстановления этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты до этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты осуществляют в одном и том же электролизере с использованием одного и того же растворителя – ацетонитрила и одного и того же фоновых электролита – водного раствора серной кислоты для обоих исходных веществ. В качестве электродов применяют гладкий *Pt*-й анод и катод из *Sn*, а в качестве диафрагмы – фторполимерную сульфокатиониттовую мембрану.

Реализация совмещенного электрохимического способа синтеза этилового эфира *n*-аминобензойной осуществляется по следующей схеме:



П-НТ (*p*-нитротолуол)

П-НБК (*p*-нитробензойная кислота)

ЭЭ п-НБК (этиловый эфир *p*-нитробензойной кислоты)

ЭЭ п-АБК (этиловый эфир *p*-аминобензойной кислоты)

Образующийся анодном отделении раствор *p*-нитробензойной кислоты, после отгонки ацетонитрила, промывают четыреххлористым углеродом для экстрагирования, не прореагировавшего *n*-нитротолуола, затем *n*-нитробензойную кислоту отфильтровывают, промывают водой и сушат при 35-45°C. Выход составляет 92%. Синтезированную *n*-нитробензойную кислоту используют для получения этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты по методике.

Катодит после отгонки ацетонитрила и отделения от серной кислоты промывают водой и сушат при 35-45°C. Для тщательной очистки этиловый эфир п-аминобензойной кислоты перекристаллизовывают из этилового спирта с использованием активированного угля. Выделенный продукт получается в виде белого кристаллического порошка с температурой плавления (91,5°C).

В таблице 3 представлены результаты по электросинтезу п-нитробензойной кислоты и этилового эфира п-аминобензойной кислоты при различных значениях плотности тока, одинаковых как для анода, так и для катода. Максимальный выход продуктов по току п-нитробензойной кислоты наблюдается при $i = 0,1 \text{ A/cm}^2$.

Таблица 3 – Зависимость выхода этилового эфира п-аминобензойной кислоты (ЭЭ п-АБК) и п-нитробензойной кислоты (п-НБК) от плотности катодного тока при постоянной концентрации

Плотность катодного тока, A/cm^2	Концентрация исходных веществ, моль/л	Выход п-НБК по току, %	Выход ЭЭп-АБК по току, %
0,04	0,05	84,0	94,5
0,06	0,05	87,7	96,0
0,08	0,05	90,5	97,0
0,1	0,05	92,0	97,0
0,2	0,05	89,0	95,0
0,3	0,05	79,0	90,5

Уменьшение выхода по току этилового эфира п-аминобензойной кислоты при $i > 0,1 \text{ A/cm}^2$ связано с реакцией восстановления ионов водорода.

Данные по электросинтезу п-нитробензойной кислоты и этилового эфира п-аминобензойной кислоты при различных молярных концентрациях исходных веществ представлены в таблице 4.

В высоком выходе конечного продукта определенную роль играет фторполимерная сульфокатионитровая мембрана МФ-4СК. Следует отметить, что, как правило, реакции электросинтеза органических соединений редко имеют хороший выход по току, но в данном случае образование протонов в анолите и их эквивалентный перенос через мембрану вместе с оптимизированным режимом электродных процессов позволяют реализовать достаточно высоко эффективный способ получения конечного продукта.

По-видимому, применение мембраны в процессе электросинтеза обеспечивает высокую протонную проводимость и селективность разделительной диафрагмы. Мембрана, как известно, управляет потоком протонов, которые образуются в анолите, и двигаются через нее в прикатодное пространство, где расходуются на интенсификацию электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты.

Таблица 4 – Зависимость выхода п-нитробензойной кислоты и этилового эфира п-амнибензойной кислоты от концентрации при постоянной плотности катодного тока

Концентрация исходных веществ, моль/л	Плотность анодного и катодного тока, А/см ²	Выход п-НБК по току, %	Выход ЭЭп-АБК по току, %
0,01	0,1	78,0	88,5
0,02	0,1	79,5	88,0
0,05	0,1	92,0	97,0
0,1	0,1	92,0	97,0
0,2	0,1	93,5	96,0
0,4	0,1	93,0	96,0
0,5	0,1	85,0	89,0

Результаты анализа конечных продуктов методом ЯМР-спектроскопии приведены в таблицах 5-6.

Таблица 5 – Значения химических сдвигов протонов п-нитробензойной кислоты

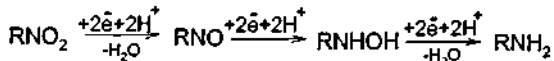
Структура молекулы		интенсив. сигнала	δ , м.д. эксп.	δ , м.д. лит.
	A(д)	11,23	8,30	8.316
	B(д)	11,23	8,21	8,192

Таблица 6 – Значения химических сдвигов протонов этилового эфира п-амнибензойной кислоты

Структура молекулы		интенсив. сигнала	δ , м.д.эксп.	δ , м.д. лит.
	A(д)	11,23	7,85	7.849
	B(т)	11,23	6,56	6.626
	C(л)	6,76	4,28	4.305
	D(с)	11,23	4,05	4.1
	E(т)	23,19	1,30	1.354

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа химических и каталитических методов получения анестезина из разных исходных веществ выявлена возможность использования реакций окисления *p*-нитротолуола и восстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты при электросинтезе этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты (анестезина).
2. Установлено, что *m*-нитротолуол в кислой и нейтральной средах подвергается электрохимическому окислению, а в щелочной среде выступает только в роли ингибитора кислородной реакции на платине в широкой области анодных потенциалов. Предложен механизм электроокисления *m*-нитротолуола до *m*-нитробензойной кислоты через образование промежуточных продуктов - *m*-нитробензилового спирта и *m*-нитробензальдегида.
3. Впервые обнаружено, что на медном и серебряном электродах в спиртовом растворе удается наблюдать максимальные значения плотности токов при потенциалах 0,5В, 0,65В и 0,75В, соответствующих последовательным стадиям двухэлектронных реакций восстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты



4. Установлено, что суммарный процесс электровосстановления этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты на оловянном катоде в кислой среде протекает с наибольшей скоростью, которая зависит от концентрации эфира и донора протонов в дробной степени при постоянном потенциале.
5. На основании детального исследования кинетики электрохимических реакций окисления и восстановления разработан совмещенный способ электросинтеза этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты с применением ионообменной мембраны в качестве разделительной диафрагмы. Оптимизированы составы растворов католита и анолита и электрический режим процесса, позволяющий получить конечный продукт с хорошим выходом по току (92%).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Хибиев, Х.С. Электрохимический синтез *p*-нитробензойной кислоты / Х.С. Хибиев, З.М. Идрисова (Магомедова), Ш.Ш. Хидиров // Материалы региональной научно-практической конференции "Химия в технологии и медицине". – Махачкала, 2000. – С. 5.
2. Хидиров, Ш.Ш. Электровосстановление этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты / Ш.Ш. Хидиров, З.М. Идрисова (Магомедова), Р.М. Магамедбеков // Материалы региональной научно-практической конференции "Химия в технологии и медицине". – Махачкала, 2000. – С. 7.
3. Идрисова (Магомедова), З.М. Особенности электроокисления *p*-нитротолуола до *p*-нитробензойной кислоты в процессе синтеза анестезина из толуола / З.М. Идрисова (Магомедова), Ш.Ш. Хидиров // Материалы

- Всероссийской научно-практической конференции "Химия в технологии и медицине". – Махачкала, 2001. – С. 148-150.
- Магомедова, З.М. Электровосстановление этилового эфира п-нитробензойной кислоты на угольном электроде / З.М. Магомедова, Ш.Ш. Хидиров // Межвузовский сборник (естественные науки) ДГПУ. – 2004. – Вып. 2. – С. 39.
 - Magomedova, Z.M. Electrochemical reactions during synthesis of benzocaine from toluene / Z.M. Magomedova, Sh. Sh. Khidirov. – XVIIIth National Turkean Congress of Chemistri. – Kars, Turkey, 2004.
 - Магомедова, З.М. Влияние состава раствора и pH среды на электроокисление п-нитротолуола на платиновом электроде / З.М. Магомедова, Х.С. Хибиев, К.О. Омарова, Ш.Ш. Хидиров // Тез. докладов. Российской научной конференции «Современные аспекты химической науки». – Махачкала, 2006. – С.70-71.
 - Магомедова, З.М. Электросинтез анестезина из п-нитротолуола / З.М. Магомедова, Ш.Ш. Хидиров // Тезисы докладов Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений «ЭХОС-2006». – Новочеркасск, 2006. – С. 109-111.
 - Магомедова, З.М. Способ получения этилового эфира п-аминобензойной кислоты (анестезина) / З.М. Магомедова, Ш.Ш. Хидиров // Патент №2302405 (Россия) от 10.07.2007г. Кл.С1.
 - Магомедова, З.М. Изучение электровосстановления этилового эфира п-нитробензойной кислоты на угольном электроде вольтамперометрическим методом / З.М. Магомедова, Ш.Ш. Хидиров // Вестник ДГУ. – 2006. – С. 89-95.
 - Магомедова, З.М. Некоторые особенности электродных процессов окисления п-нитротолуола на платиновом электроде / З.М. Магомедова, Х.С. Хибиев, Ш.Ш. Хидиров // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2007. - №3. – С. 47-50.
 - Магомедова, З.М. Изучение влияния материала катода на электровосстановление этил-4-нитробензоата / З.М. Магомедова, К.О. Омарова, Ш.Ш. Хидиров // Межвузовский сборник (естественные науки) ДГПУ. – 2007. – С. 65-66.
 - Магомедова, З.М. Кинетика электровосстановления этил-4-нитробензоата на Sn-электроде / З.М. Магомедова, Ш.Ш. Хидиров // Материалы Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения». – Махачкала, 2008. – С. 29-30.
 - Магомедова, З.М. Об использовании электрохимического метода в процессе синтеза анестезина из п-нитротолуола / З.М. Магомедова, Ш.Ш. Хидиров // Химико-фармацевтический журнал. – 2009. – Т.43. - №4. – С. 44-47.
 - Магомедова, З.М. Анодно-катодный способ электросинтеза п-нитробензойной кислоты и этил-4-аминобензоата / З.М. Магомедова, Ш.Ш. Хидиров // Материалы IV международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». – Астрахань, 2010. – С. 156-158.

10 - 204 13 2010А
20413

Магомедова Залмо Магомедовна

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА П-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бумага тип. № 2. Печать трафаретная.
Тираж 100 экз. Заказ № 762

350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
Центр "Универсервис", тел. 21-99-551.