

16. Köster A.M., Calaminici P., Jug K., Zimmermann B. Structure and stability of small copper clusters // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 11. P. 4497-4507.
17. Мейланов Р.П., Абрамова Б.А., Мусаев Г.М., Гаджалиев М.М. Хемосорбция на размерно-квантовой нити // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1076-1077.
18. Мейланов Р.П. Взаимодействие адатомов в системе адсорбат – размерно-квантовая пленка – адсорбат // ФТТ. 1990. Т. 32. С. 2839-2841.
19. Schulte F.K. A theory of thin metal films: electron density, potentials and work function // Surf. Sci. 1976. V. 55. P. 427-444.
20. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158-6169.
21. Stoll H., Fuentealba P., Schwerdtfeger P., Flad J., Szentpaly L. v., Preuss H. Cu and Ag as one-valence-electron atoms – CI results and quadrupole corrections of Cu₂, Ag₂, CuH, and AgH // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2732-2736.
22. www.chemcraftprog.org
23. Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states // J. Comp. Chem. 1996. V. 17. № 1. P. 49-56.
24. Deka A., Deka R.C. Structural and electronic properties of stable Au_n (n = 2–13) clusters: A density functional // J. Mol. Struct. 2008. V. 870. P. 83-93.
25. Wang J., Wang G., Zhao J. Structures and electronic properties of Cu₂₀, Ag₂₀ and Au₂₀ clusters with density functional method // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. № 5-6. P. 716-720.
26. Spasov V.A., Lee T.-H., Ervin K.M. Threshold collision-induced dissociation of anionic copper clusters and copper cluster monocarbonyls // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 1713-1721.
27. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование поддержано грантом Воронежского госуниверситета по Программе стратегического развития, тема ПСР-МГ/24-12.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Doroshenko A.A., Nechayev I.V., Vvedenskiy A.V. STRUCTURE AND PROPERTIES OF Me_n IB-METALS NANO-CLUSTERS WITH n = 2–8

Quantum-chemical modeling of Me_n IB-metals clusters with n = 2–8 was used to reveal the most stable isomeric forms. The analysis of the structure and some properties (geometric, energetic and electronic) was carried out. It was shown that the growth of cluster size results in the growth of number of isomeric forms and the share of 3D-structures among them. Their IR-spectra of IB-metal clusters at T = 298 K were calculated and revealed the broadening of vibration frequencies band principally into the range of small wave numbers.

Key words: metal nanoclusters; quantum-chemical modeling; stable isomers.

УДК 541.138.3

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАНИЛИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Ключевые слова: электрокаталитическое гидрирование; полианилин-металлические композиты; ацетофенон; диметилэтинилкарбинол.

Приведены результаты исследований возможной каталитической активности композитов полианилин/соль металла при нанесении их на поверхность медного катода в процессах электрогидрирования ацетофенона и диметилэтинилкарбинола. Заметный промотирующий эффект (по сравнению с электрохимическим восстановлением) установлен для композитов полианилина с NiCl₂ (1:1), CuCl (1:2) и CuCl₂ (1:2) при гидрировании диметилэтинилкарбинола. Электрогидрирование ацетофенона осуществляется более интенсивно и с высокой конверсией при применении Со-содержащего композита (1:1). Каталитическую активность в исследуемых процессах проявил также гидроксид полианилина.

ВВЕДЕНИЕ

В последние двадцать лет проводятся интенсивные исследования по применению полимер-металлических композитов в качестве катализаторов в каталитических и электрокаталитических системах. Особое внимание уделяется нанокомпозитам на основе полианилина благодаря его легкому синтезу, высокой электропроводности, стабильности к окружающим условиям и другим привлекательным физико-химическим свойствам [1]. В электрохимических процессах с помощью нанесения полианилина на электрод с дальнейшей иммобилизацией в него частиц металла осуществляется модификация электрода, позволяющая интенсифицировать электродные реакции. С применением полианилин-металлических электродных покрытий были изучены электрокаталитические реакции окисления метанола [2–6], муравьиной кислоты [3, 5, 7], гидрохинона

[8], гидразина [9] и некоторых других органических соединений. Реакциям электровосстановления на электродах, модифицированных полианилин-металлическими покрытиями, посвящено сравнительно меньшее количество исследований, исключение составляет электровосстановление кислорода [10–12]. Подробное обсуждение этих и других электрокаталитических процессов на модифицированных полимерами (и в частности, полианилином) электродах приведено в обзоре [13].

Эффективность процессов электрокаталитического гидрирования органических соединений с различными функциональными группами с применением для активации катода скелетных металлов-катализаторов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn), а также электролитического порошка меди была подтверждена многолетними исследованиями [14–22]. Целью данной работы явилось изучение возможности проявления каталитической активности

полианилином, что неоднократно упоминалось в научной литературе, а также композитов на его основе с солями металлов ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CuCl , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ZnCl_2) в процессах электрогидрирования ацетофенона ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$) (АФ) и диметилэтинилкарбинола ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$) (ДМЭК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрохлорид полианилина (ПАни) был синтезирован по стандартной методике окислительной полимеризации анилина с применением персульфата аммония в качестве окислителя [1]. Синтезированный темно-зеленый порошок гидрохлорида ПАни (соль эмеральдина) был диспергирован в диметилформамиде с добавлением водного раствора соли металла в соотношении 1:1 и 1:2 к ПАни (по массе) при интенсивном перемешивании и выдерживании смеси в течение суток. Отфильтрованные, промытые и высушенные порошкообразные композиты ПАни + Me^{2+} были использованы в качестве катализаторов при нанесении их на поверхность катода (медная пластина) в процессах электрокаталитического гидрирования АФ и ДМЭК.

Для ПАни гидрохлорида и синтезированных композитов «полианилин/соль металла» (1:1) были сняты ИК-спектры (ИК Фурье-спектрометр ФСМ-201), представленные на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что характерные для ПАни полосы, описанные в литературе, на этом спектре присутствуют. Полоса поглощения при $1285\text{--}1297\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями связи $\text{C}-\text{N}$. Характерные пики в области 1492 и 1574 см^{-1} соответствуют колебаниям $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ бензольного кольца и $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ хиноидного кольца, соответственно. По сравнению со спектром ПАни в ИК-спектрах композитов «полианилин/соль металла» наблюдается незначительное смещение всех полос, особенно для колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ в бензольном и хиноидном кольцах в длинноволновую область спектра на 7 см^{-1} . Различаются между собой и колебания фрагмента $\text{B}-\text{NH}^+-\text{Q}$ в композитах с солями металлов, что объясняется координационным взаимодействием различной силы между атомом азота и ионами металлов.

Количественное содержание металлов в полианилин-солевых композитах (1:1), определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр АА 140 VARIAN), составило: 18,8 % для катионов никеля, 9 % – меди, 3,4 % – кобальта и 4,8 % – цинка.

Электрогидрирование АФ и ДМЭК было выполнено в диафрагменной электролитической ячейке с разделением катодного и анодного пространства анионообменной диафрагмой МК-40. Катодом служил медный диск (подложка) с видимой поверхностью $0,05\text{ дм}^2$, плотно прилегающий ко дну ячейки, на который наносился катализатор. В качестве анода использовалась платиновая сетка. Ферромагнитные катализаторы удерживались на поверхности катода с помощью магнита, расположенного вне электролизера. В качестве электролитов использовались водный раствор 2 % NaOH , а также водно-спиртовой раствор 2 % NaOH (католит); в анодной части (анолит) – 20 %-ный раствор NaOH .

По количеству выделившихся кислорода и водорода рассчитывались скорость поглощения водорода (W , мл $\text{H}_2/\text{мин.}$), коэффициент использования водорода (η , %) и степень превращения гидрируемого вещества (α , %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее выполненные исследования восстановления ацетофенона в электрокаталитической системе с применением для активации катода скелетных $3d$ -металлов [23] показали селективное образование одного продукта – метилфенилкарбинола, обладающего душистым запахом гиацинта. При этом наиболее эффективными органическими растворителями, добавляемыми в водно-щелочной раствор католита, оказались этиловый и пропиловый спирты. В данной работе электрогидрирование АФ и ДМЭК выполнено при следующих одинаковых условиях: сила тока 1 А, температура реакционной среды $30\text{ }^\circ\text{C}$, масса композита – 1 г, католит – 2 % NaOH с добавлением этилового спирта (в соотношении 5:1), анод – платиновая сетка. Полученные результаты по электрокаталитическому гидрированию АФ приведены в табл. 1, в которой средняя скорость гидрирования W и коэффициент η даны за период превращения исходного вещества, равного 25 %.

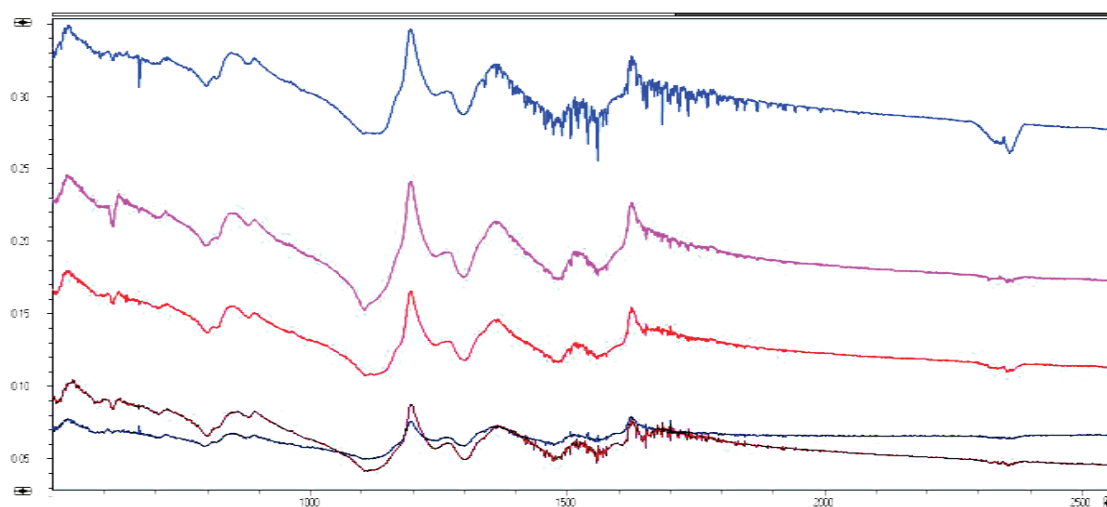


Рис. 1. ИК-спектры ПАни и его композитов с солями металлов: 1 – гидрохлорид ПАни; 2 – ПАни + CuCl_2 ; 3 – ПАни + ZnCl_2 ; 4 – ПАни + CoSO_4 ; 5 – ПАни + NiCl_2 (нумерация кривых справа и снизу вверх)

Таблица 1

Электрокаталитическое гидрирование ацетофенона на композитах ПАни + M^{n+} ($C_{AF} = 0,133$ моль/л)

№ п/п	Катализатор	W , мл H_2 /мин ⁻¹ ($\alpha = 0,25$)	η , % ($\alpha = 0,25$)	α , %
1	Cu катод (подложка)	2,3	30,0	44,3
2	ПАни гидрохлорид (0,5 г)	1,9	22,5	38,0
3	Ni, скел. (0,5 г)	3,8	53,3	100,0
4	ПАни + NiCl ₂ (1:1), 1,0 г	3,5	36,0	81,0
5	ПАни + NiCl ₂ (1:2), 1,0 г	2,7	25,0	57,0
6	ПАни + NiCl ₂ (1:1), 1,0 г (катодит: 2 % Na ₂ SO ₄)	2,8	36,0	82,0
7	Cu, скел. (0,5 г)	3,3	55,0	61,7
8	Cu, электр. порошок	3,4	58,0	76,3
9	ПАни + CuCl (1:1), 1,0 г	1,9	22,6	66,0
10	ПАни + CuCl ₂ (1:1), 1,0 г	1,8	28,0	57,6
11	ПАни + CuCl ₂ (1:2), 1,0 г	1,4	23,8	43,1
12	Co, скел. (0,5 г)	2,8	43,4	100,0
13	ПАни + CoSO ₄ (1:1), 1,0 г	2,8	32,0	94,2
14	ПАни + CoSO ₄ (1:2), 1,0 г	1,2	13,3	27,2
15	Zn, скел. (0,5 г)	1,0	16,1	77,1
16	ПАни + ZnCl ₂ (1:1), 1,0 г	0,7	10,0	34,0

Как следует из приведенных данных, электрохимическое восстановление АФ на Cu катоде проходит со степенью его превращения $\alpha = 44,3$ %. При этом, согласно хромато-масс-спектрометрическим анализам (хромато-масс-спектрометр AGILENT 7890 А), помимо метилфенилкарбинола и не прореагировавшего ацетофенона в катодите после гидрирования присутствует также 2,3-дифенил-2,3-бутандиол в небольших количествах. При нанесении на катод гидрохлорида ПАни в количестве 0,5 г скорость гидрирования АФ и степень его превращения несколько снижаются. Применение Ni-содержащих композитов ПАни заметно улучшает характеристики процесса гидрирования АФ по сравнению с его электрохимическим восстановлением, демонстрируя ожидаемый промотирующий эффект. Однако с более высокой скоростью и со 100 %-ной конверсией АФ этот процесс идет на скелетном Ni катализаторе. С максимальной степенью превращения АФ гидрируется также на скелетном Co катализаторе и с немного меньшим значением α – на композите ПАни + CoCl₂ (1:1). Улучшенные показатели процесса гидрирования по степени превращения АФ (по сравнению с электрохимическим восстановлением) наблюдаются и при использовании Cu-содержащих ПАни-композитов (1:1), но с небольшим тормозящим действием (табл. 1, пункты 9, 10). Слабую каталитическую активность проявил Zn-содержащий композит (1:1).

Из сравнения кинетических кривых (построенных в координатах «степень превращения исходного вещества – время») для процессов гидрирования АФ на исследованных катализаторах (рис. 2) видно, что скорость гидрирования АФ на ПАни и его композитах существенно ниже, чем на скелетном никеле. Замедление процессов гидрирования АФ может быть обусловлено низким содержанием металлов в композите, а также затруднениями в доступе органического вещества к катализатору в полимерной матрице ПАни.

Синтезированные композиты ПАни/соль металла были исследованы также на каталитическую активность в процессах электрогидрирования ДМЭК в сравнении с его электрохимическим восстановлением на медном катоде и с применением скелетных катализато-

ров (Ni, Cu, Co и Zn) в одинаковых условиях экспериментов, описанных выше (табл. 2).

Согласно приведенным данным, электрохимическое восстановление ДМЭК на Cu катоде в водно-щелочной среде катодита в заданных условиях осуществляется с малой степенью превращения ДМЭК ($\alpha = 16,4$ %). Скелетные металлы-катализаторы, наоборот, проявляют высокую активность, понижающуюся в следующей их последовательности: Ni > Co > Cu. Основным продуктом гидрирования на этих катализаторах является диметилэтилкарбинол. На скелетном Zn гидрирование ДМЭК проходит селективно с образованием винилового спирта. Полианилин-солевые композиты в качестве катализаторов гидрирования ДМЭК при нанесении их на катод также оказались достаточно активными в этом процессе. При этом скорость гидрирования на Ni-, Co- и Cu-содержащих композитах заметно выше, чем на Cu подложке, но несколько ниже, чем при применении скелетных катализаторов. Степень превращения ДМЭК на некоторых композитных катализаторах достигает величин, характерных для скелетных катализаторов.

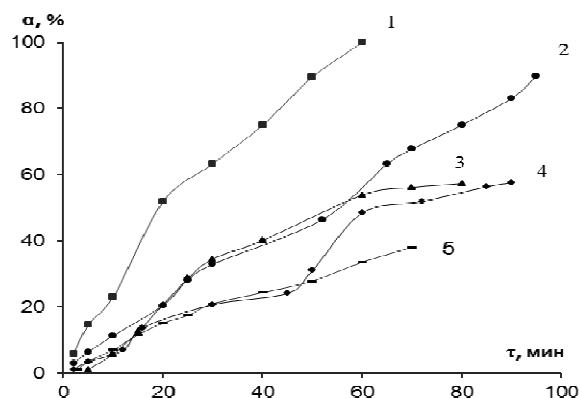


Рис. 2. Влияние природы катализатора на кинетику электрогидрирования ацетофенона: 1 – никель Ренея; 2 – ПАни + CoSO₄ (1:1); 3 – ПАни + NiCl₂ (1:1); 4 – ПАни + CuCl₂ (1:1); 5 – гидрохлорид ПАни

Таблица 2

Электрокаталитическое гидрирование диметилэтилкарбинола на композитах Пани + Мⁿ⁺ (C_{ДМЭК} = 0,068 моль/л)

№	Катализатор	W, мл Н ₂ / мин ⁻¹ (α = 0,25)	η, % (α = 0,25)	α, %
1	Сu катод (подложка)	1,3	18,8	16,4
2	ПАни гидрохлорид (0,5 г)	4,6	50	81,7
3	Ni, скел. (0,5 г)	6,2	83	97,5
4	ПАни + NiCl ₂ (1:1), 1 г	4,5	54	95,0
5	ПАни + NiCl ₂ (1:2), 1 г	3,0	44	36,3
6	Сu, скел. (0,5 г)	4,4	81,5	92,0
7	ПАни + CuCl (1:1), 1 г	3,4	39,8	77,9
8	ПАни + CuCl (1:2), 1 г	3,8	46,5	91,5
9	ПАни + CuCl ₂ (1:1), 1 г	4,1	52,5	92,0
10	ПАни + CuCl ₂ (1:2), 1 г	3,5	46,5	93,5
11	Со, скел. (0,5 г)	3,4	82,0	94,8
12	ПАни + CoSO ₄ (1:1), 1 г	3,0	41,5	70,8
13	ПАни + CoSO ₄ (1:2), 1 г	1,5	32,0	89,7
14	Zn, скел. (0,5 г)	1,5	34,0	51,5
15	ПАни + ZnCl ₂ (1:1), 1 г	1,1	18,4	49,6
16	ПАни + ZnCl ₂ (1:2), 1 г	2,8	42,5	46,0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что химически синтезированные гидрохлорид ПАни и его композиты с солями металлов (NiCl₂·6H₂O, CoSO₄·7H₂O, CuCl, CuCl₂·2H₂O и ZnCl₂), механически нанесенные на поверхность медного катода, проявляют каталитическую активность в процессах электрогидрирования ацетофенона и диметилэтилкарбинола. Величина промотирующего эффекта при их применении определяется (среди прочих факторов) способностью органического вещества к электрохимическому восстановлению на данном катоде. В исследованных процессах повышение скорости гидрирования и степени превращения исходного соединения наблюдалось в случае ацетофенона с применением ПАни-композитов с NiCl₂ и CoSO₄ (1:1). При гидрировании ДМЭК промотирующий эффект оказался более заметным при использовании как гидрохлорида ПАни, так и большинства исследованных его композитов.

В целом, следует отметить необходимость продолжения подобных исследований в плане изучения строения ПАни-композитов, механизма электрокаталитического гидрирования с их применением и выяснения некоторых других важных аспектов, определяющих суть и действие таких интересных и новых объектов, как полимер-металлические катализаторы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stejskal J., Gilber R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 5. P. 857-867.
2. Kost K., Bartak D., Kaze B., Kuwana T. Electrodeposition of platinum microparticles into polyaniline films with electrocatalytic application // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 2379-2384.
3. Андреев В.Н., Спицын М.А., Казаринов В.Е. Адсорбционные и электрокаталитические свойства стекло-углеродного электрода, модифицированного пленками полианилина и частицами платины // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 1417.
4. Mikhailova A.A., Molodkina E.B., Khazova O.A., Bagotzky V.S. Electrocatalytic and adsorption properties of platinum microparticles electrodeposited into polyaniline films // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 509. P. 119-127.
5. Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Гладышева Т.Д., Колядко Е.А. Об электрокаталитической активности систем Pt-полианилин и

- Pd-полианилин, полученных методом циклирования потенциала // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 7. С. 731-735.
6. Nagashree K.L., Ahmed M.F. Electrocatalytic oxidation of methanol on Cu modified polyaniline electrode in alkaline medium // J. Appl. Electrochem. 2009. V. 39. № 3. P. 403-410.
7. Gholamian M., Contractor A.Q. Oxidation of formic acid at platinum microparticles dispersed in a polyaniline matrix influence of long-range order and metal-polymer interaction // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 289. P. 69-83.
8. Buttner E., Holze R. Hydroquinone oxidation electrocatalysis at polyaniline films // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 508. P. 150-155.
9. Singh R.P., Tiwari A., Pandey A.C. Silver/Polyaniline nanocomposite for the electrocatalytic hydrazine oxidation // J. Inorg. Organomet. Polym. 2011. V. 21. P. 788-792.
10. Lai E.K.W., Beatti P.D., Holdcroft S. Electrocatalytic reduction of oxygen by platinum microparticles deposited on polyaniline films // Synth. Met. 1997. V. 84. № 1-3. P. 87-88.
11. Lai E.K.W., Beatti P.D., Orfino F.P., Simon E., Holdcroft S. Electrochemical oxygen reduction at composite films of Nafion, polyaniline and Pt // Electrochim. Acta. 1999. V. 44. № 15. P. 2559-2569.
12. Coutanceau C., Croissant M.J., Napporn T., Lamy C. Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film // Electrochim. Acta. 2000. V. 46. P. 579-588.
13. Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 10. С. 950-966.
14. Томилов А.П., Кирилос И.В., Андриянова И.П. Электрокаталитическое восстановление адипонитрила // Электрохимия. 1972. Т. 8. № 7. С. 1050-1052.
15. Сокольский Д.В., Кирилос И.В., Бекенова У.Б., Маликов Ж.А. Электрокаталитическое гидрирование фенилацетилена и диметилэтилкарбинола // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 4. С. 557-560.
16. Тусупбекова Г.К., Кирилос И.В. Электрокаталитический синтез пиперидина и его производных // Хим. фарм. журнал. 1989. № 7. С. 866-868.
17. Кирилос И.В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений. Алма-Ата: Наука КазССР, 1990. 128 с.
18. Кирилос И.В., Филимонова В.И. Электрокаталитический синтез органических веществ на высокодисперсных электродах-катализаторах // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 7. С. 537-539.
19. Бекенова У.Б., Кирилос И.В., Иванова Н.М., Хрусталева Д.П., До С.В. Электрокаталитическое гидрирование фенилпропаргильного спирта // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 12. С. 1434-1436.
20. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Кулакова Е.В., Мальцев В.П., Кирилос И.В. Восстановление нитрофенолов в электрокаталитической системе // Ж. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 3. С. 428-435.
21. Кулакова Е.В., Иванова Н.М., Кирилос И.В., Макашева Г.К. Электрокаталитическое восстановление хинолина и его оксипроизводных // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 10. С. 1234-1237.
22. Иванова Н.М., Макашева Г.К., Кирилос И.В., Соболева Е.А. Электрокаталитический синтез 2-пиперидинкарбоновой кислоты // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 11. С. 1311-1314.
23. Предпатент РК № 14453. Способ получения метилфенилкарбинола / Соболева Е.А., Бекенова У.Б., Кирилос И.В., Иванова Н.М., Тусупбекова Г.К., Закарин С.З. Бюл. 2008. № 1.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Ivanova N.M., Tusupbekova G.K., Visurkhanova Ya.A., Izbastenova D.S. APPLICATION OF POLYANILINE AND ITS METAL COMPOSITES TO ELECTROCATALYTIC HYDROGENATION OF ORGANIC COMPOUNDS

The results of the studies of a possible catalytic activity of composites polyaniline / metal salt by its deposition on the copper cathode surface in the processes of electro-hydrogenation of ace-

tophenone and dimethyl ethynyl carbinol are given in the paper. A detectable promoting effect (as compared to the electrochemical reduction) is determined for composites of polyaniline with NiCl_2 (1:1), CuCl (1:2) and CuCl_2 (1:2) in a hydrogenation of dimethyl ethynyl carbinol. The hydrogenation of acetophenone occurs more intensively and with high conversion when using the Co-containing composite (1:1). Polyaniline hydrochloride also showed a catalytic activity in the investigated processes.

Key words: electrocatalytic hydrogenation; polyaniline-metal composites; acetophenone; dimethyl ethynyl carbinol.