

УДК 544.654.076.324.2

*Б.П. Мінаєв^а, О.І. Аксіментьєва^б, О.А. Лут^а, О.П. Шевченко^а, О.С. Погребняк^а***ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ САЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ЕЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ З ДОДАТКОВО ОСАДЖЕНОЮ ПЛАТИНОЮ**^а Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна^б Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів, Україна

Методами вольтамперометрії з лінійною та циклічною розгорткою потенціалу у поєднанні з квантово-хімічними розрахунками досліджено електрохімічний процес окиснення саліцилової кислоти в кислих розчинах на наноструктурованих анодах, виготовлених на основі нікелю з додатково осадженою платиною. За одержаними вольтамперними кривими встановлено, що на анодних ділянках вольтамперограм, на відміну від фонові кривої, спостерігаються чітко виражені максимуми струму в діапазоні $E=0,43-1,15$ В. Потенціали окиснення деполяризатора практично збігаються з потенціалами, які реалізуються на гладкому платиновому електроді, проте густина струму на досліджуваному електроді в 1,8 разів вища. На підставі аналізу вольтамперних кривих розраховані ефективні константи швидкості гетерогенного перенесення заряду, енергія активації та коефіцієнт дифузії. Виконаний розрахунок термодинамічних параметрів інтермедіатів електроокиснення саліцилової кислоти вказує, що теплота утворення 2,3-дигідроксibenзойної кислоти більша, ніж теплота утворення 2,5-дигідроксibenзойної кислоти, що означає вищу стійкість останнього продукту. Аналіз розрахованих термодинамічних характеристик кожної стадії електрохімічного окиснення саліцилової кислоти показав, що процес є ендотермічним, проходить зі зростанням ентропії, а енергія Гіббса в ході процесу зменшується. Швидкість процесу в цілому визначається швидкістю першої стадії.

Ключові слова: саліцилова кислота, кінетика електроокиснення, вольтамперометрія, квантово-хімічні розрахунки, енергія активації, коефіцієнт дифузії, константа швидкості.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-73-80

Вступ

Важлива біологічна, аналітична і промислова значення саліцилової кислоти (СК), її широке застосування в медицині, виробництві біологічних препаратів, ліків, харчових продуктів [1] обумовлюють стійкий інтерес дослідників до реакцій перетворення СК, особливо тих, що супроводжуються перенесенням електронів в окиснювальних чи відновлювальних процесах [2,3]. Водночас, токсикологічна дія великих концентрацій СК зумовлює необхідність пошуку методів її визначення та утилізації як у виробництві лікарських препаратів, так і при очищенні стічних вод [4]. Використання озонування має деякі обмеження через токсичність озону та його негативний вплив на організм людини. У зв'яз-

ку з цим викликає значний інтерес використання інших методик і методів, які дали б змогу провести процес окиснення СК з одержанням нетоксичних продуктів. Одним із альтернативних методів є електрохімічний процес окиснення.

Відомо, що інтенсивне окиснення органічних сполук на металевих електродах можливе не тільки за рахунок збільшення їх геометричної поверхні, але й існування особливого її стану [5]. В цьому плані значний інтерес становить наноструктуровані металеві електроди типу «кластер-глобула-поверхня» [6] на основі нікелю, які є перспективними модельними матеріалами для досліджень різних фізико-хімічних та електрохімічних процесів. Встановлено, що на на-

ноструктурованих електродах електрохімічні процеси окиснення та відновлення проходить на вершинах кластерних елементів наноструктурованої поверхні [7]. Використання наноструктурованих нікелевих електродів може забезпечити проведення селективного електросинтезу органічних речовин [8].

Саліцилова кислота токсична, викликає порушення функцій печінки, нирок, серцево-судинної системи, подразнює слизові оболонки очей. ГДК в повітрі – 0,1 мг/м³. В організмі людини саліцилова кислота метаболує, утворюючи кон'югати з глюкуроною кислотою (о-гідроксибензоїл-глюкуронидіо-карбоксіфенілглюкуронид) та гліцином, або шляхом гідроксилювання до 2,3- і 2,5-дигідроксибензойної та 2,3,5-тригідроксибензойної кислот [1].

Показано, що зруйнувати молекули СК або її похідних можливо проведенням стаціонарного електролізу на Pb електродах у 40% сульфатній кислоті за густини струму 1 А/см² [9]. Проте, для повного окиснення СК до СО₂ потрібно витратити велику кількість електрики, що є економічно не вигідним. Здійснення непрямого електрохімічного окиснення СК дає змогу одержати проміжні малотоксичні продукти окиснення при контрольованому електролізі.

Окисно-відновні процеси, які пов'язані з перетворенням саліцилової кислоти в організмі людини, проходять в слабкокислому середовищі. Метою роботи було встановити умови і електрохімічні параметри окиснення саліцилової кислоти в кислому середовищі на поверхні наноструктурованих нікелевих електродів, модифікованих мікрокількостями платини, а також дослідити механізм процесу електроокиснення СК з урахуванням результатів квантово-хімічних розрахунків.

Методика експерименту

Розчини саліцилової кислоти марки «х.ч.» готували в 0,1 М розчині сульфатної кислоти, який використовували як фон. Електрохімічні дослідження здійснювали у скляній трисекційній комірці, де робочим електродом були наноструктуровані нікелеві електроди, модифіковані мікрокількостями платини з площею поверхні $0,2375 \cdot 10^{-4}$ м². Мікрокількості платини наносили на елементи структур нікелю електрохімічним осадженням. Додаткове осадження платини на вершини нікелевих структур проводили в досліджуваній комірці з насиченого розчину K₂[PtCl₆] при температурі 293 К шляхом накладення 1–3 імпульсів напругою –0,5 В протягом часу, що не перевищував 1 с. Конусоподібна

форма гостряка забезпечує на вершині найбільший коефіцієнт підсилення електричного поля. Така нерівномірність у розподілі потенціалу приводить до того, що мікрокількості платини в першу чергу осаджуються лише на вершині конуса, а не по всій поверхні електрода. На мікрофотографіях елементів гострійних структур, отриманих при збільшенні в 6000–8000 разів, не спостерігається шарів електроосадженої платини. Швидше всього, на гостряках утвориться активна аморфна або кластерна маса з окремих атомів чи груп атомів платини. Електроди, одержані шляхом осадження металів, не є стійкими і швидко втрачають свою активність. В наших дослідженнях тривалий електроліз води на отриманому електроді майже не змінював його активність. Це вказує на те, що платина досить міцно тримається на вершинах гостряків і з часом не втрачає своїх властивостей. Наноструктуровані електроди мають дуже велику стійкість до термічного нагрівання при різних температурах у струменях водню та при хімічному травленні у водних розчинах кислот [6].

Допоміжним електродом слугувала пластинка платинованої платини з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Електрод порівняння – насичений хлорид-срібний. Як джерело живлення використовували потенціостат ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8, поляризаційні та циклічні криві реєстрували за допомогою комп'ютерної програми Science Plotter. Потенціал робочого електроду змінювався за лінійним законом в діапазоні $E=0 \div 1,4$ В, швидкість розгортки потенціалу (v) становила $0,01 \div 0,2$ В/с. Дослідження здійснювались без примусового перемішування розчину при температурі 293 ± 3 К. Для видалення атмосферного кисню з розчину перед кожним дослідженням протягом 15–20 хв через комірку барботували очищений аргон.

Квантово-хімічні розрахунки виконували напівемпіричним методом самоузгодженого поля у наближенні РМ3 та на основі теорії функціонала густини B3LYP в базисі 6-31G(d,p) з повною оптимізацією геометрії за допомогою квантово-хімічного програмного пакету Gaussian-09 [10]. Для процесу окиснення СК були розраховані основні термодинамічні функції (ентропія, зміна енергії Гіббса, ентальпія утворення), а також квантово-хімічні константи (повна енергія, енергії граничних молекулярних орбіталей, заряди на атомах).

Основні кінетичні константи (коефіцієнт дифузії, константа швидкості та діагностичний критерій Семерано) електрохімічного процесу

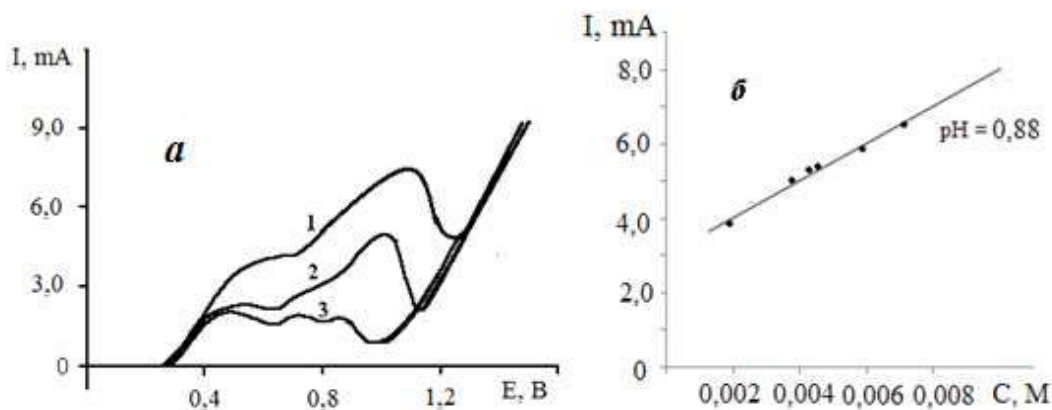


Рис. 1. а – Вольтамперні криві окиснення саліцилової кислоти на фоні сульфатної кислоти (рН 0,88, $v=0,05$ В/с). Концентрація СК, моль/дм³: 1 – 0,0065; 2 – 0,005; 3 – 0,0045. б – Залежність струму першого анодного максимуму від концентрації деполаризатора в розчині

окиснення СК розраховували за відомими рівняннями електрохімічної кінетики.

Результати та обговорення

Встановлено, що саліцилова кислота піддається окисненню на наноструктурованому нікелевому електроді, модифікованому мікрочастинками платини, у розчинах з рН 0,88 і вище (рис. 1,а).

На анодних ділянках вольтамперограм, на відміну від фонові кривої, спостерігаються чітко виражені максимуми струму в діапазоні $E=0,43-1,15$ В, перший – при $E=0,42-0,48$ В і другий при $E=0,9-1,1$ В (рис. 1,а). При цьому збільшення концентрації СК від $4,5 \cdot 10^{-3}$ М до $6,5 \cdot 10^{-3}$ М спричиняє зсув максимумів електроокиснення в анодний бік приблизно на 200 мВ, що характерно для електрохімічних процесів, які відбуваються з адсорбованого стану [11]. Здійснені попередні дослідження вказують на високу адсорбуючу здатність наноструктурованих нікелевих електродів [7,8].

Потенціали окиснення СК на досліджуваному електроді практично збігаються з потенціалами, які характерні для гладкого платиного електроду [12]. Проте, струми максимумів на одержаній вольтамперній кривій вищі, ніж для гладкого платиного електроду. Відповідне співвідношення сили струму максимумів для обох електродів склало 1,8. Така закономірність зростання сили струму, на нашу думку, пов'язана лише з тим, що при електролізі на вершинах гострійних елементів і бічній поверхні конуса потенціал буде мати різні значення. Для гладких електродів справедливим є лінійний розподіл потенціалу $E=E_0 \cdot x$, де x – відстань від аноду, E_0 – напруженість електричного поля. Для електродів, які ретельно відполіровані, можна вважа-

ти $E_0 = \text{const}$, проте вони мають мікронерівності, поблизу яких напруженість електричного поля значно зростає. Цей ефект збільшення напруженості електричного поля виражається за допомогою співвідношення $U = \rho \cdot E_0$, де ρ – коефіцієнт підсилення поля. Для мікрорізностей різної форми коефіцієнт підсилення поля може змінюватись від дуже малих значень до нескінченності, що і приводить до зростання інтенсивності розряду деполаризатора.

Процес окиснення на наноструктурованому нікелевому електроді відбувається стадійно, включаючи щонайменше дві стадії. Для таких процесів швидкість в цілому буде визначатися найбільш повільною стадією, яку можливо встановити, враховуючи величини констант швидкості. Знайдено, що струм піку лінійно залежить від концентрації деполаризатора лише для першого максимуму в розчині (рис.1,б) при практично однаковому значенні потенціалу півхвилі ($E_s=0,4$ В). В досліджуваному інтервалі концентрацій одержали наступне рівняння градувальної прямої $i = (15 \pm 0,69) \cdot C$, де C – концентрація (в ммоль/дм³), i – густина струму (в мА/см²). Погрішність визначення склала 5%. Така залежність дає змогу виконувати кількісні визначення саліцилової кислоти методами вольтамперометрії (рис. 1,б.).

На зворотному ході вольтамперної кривої для всіх концентрацій спостерігається один широкий максимум в діапазоні $E=0,9-1,1$ В з потенціалом катодного піку $E=0,98-1,0$ В (рис. 1,а, 2,а). Положення цього піку не залежить від концентрації деполаризатора (рис. 1,а) і пов'язане, ймовірно, з відновленням продуктів окиснення СК в приелектродному шарі.

Суттєвий вплив на процес окиснення СК

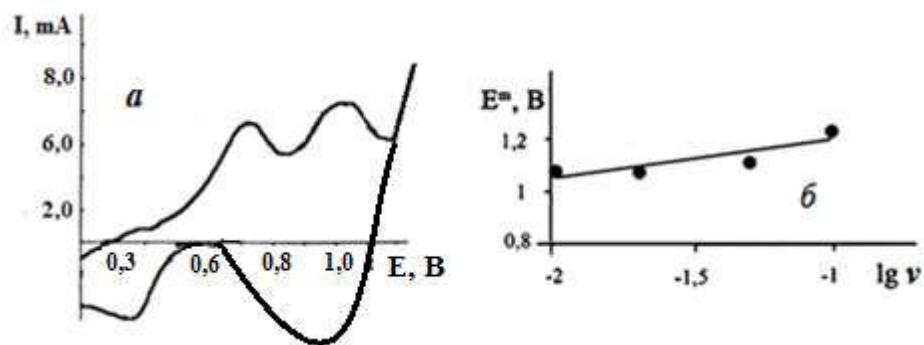


Рис. 2. а – Циклічна вольтамперограма окиснення 0,0065 М розчину саліцилової кислоти на фоні сульфатної кислоти (рН 0,88, $v=0,1$ В/с); б – Залежність потенціалу піку окиснення деполаризатора від логарифму швидкості розгортки потенціалу при концентрації саліцилової кислоти 0,0065 М

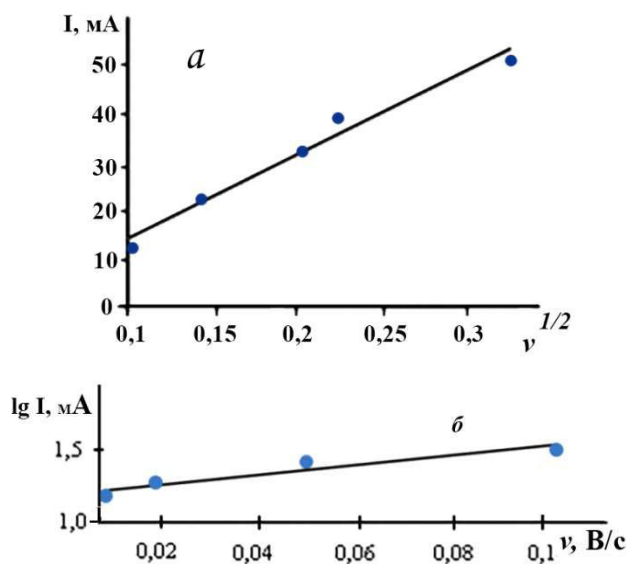


Рис. 3. а – Залежність струму анодного піка від кореня квадратного з швидкості розгортки; б – логарифмічна залежність струму анодного піка від швидкості розгортки при концентрації саліцилової кислоти 0,0065 М

має швидкість накладання потенціалу на робочий електрод. За рахунок зростання швидкості розгортки потенціалу підвищується інтенсивність розряду деполаризатора, при цьому струми анодних максимумів зростають (рис. 3,а).

На необоротність першої стадії процесу окиснення СК вказує форма вольтамперної кривої (відсутність відповідних катодних піків), так і менший за одиницю діагностичний критерій Семерано ($X_v=0,85$), розрахований згідно з даними рис. 3,а.

Отримана експериментальна залежність E_{\max} , $\lg v$ є лінійною (рис. 2,б), причому прямі, отримані за різних концентрацій СК, мають однаковий кут нахилу, що характерне для необоротних процесів. Друга стадія досліджуваного

процесу є частково оборотною, на що вказує наявність катодного максимуму на вольтамперній кривій при $E=0,98-1,0$ В (рис. 1,а, 2,а), при цьому різниця потенціалів анодного (E_a) і катодного максимумів (E_k), $\Delta E=E_a-E_k$ не перевищує 60–90 мВ.

Водночас залежність струму анодного піка від швидкості розгортки потенціалу, побудована в координатах $I, v^{1/2}$, також лінійна (рис. 3,а). Це може бути ознакою наявності деяких дифузійних обмежень в процесах електроокиснення СК. Прямолинійна залежність потенціалу окиснення від логарифма швидкості розгортки (рис. 2,б) свідчить про ускладнення даної гетерогенної реакції адсорбцією саліцилової кислоти [12]. Отже, отримані закономірності дозволяють застосувати для розрахунку кінетичних параметрів процесу електроокиснення СК рівняння необоротних і оборотних електрохімічних процесів.

На підставі аналізу вольтамперометричних кривих розраховані ефективні константи швидкості гетерогенного перенесення заряду для кожної стадії досліджуваного процесу. Визначений за рівнянням Рендлса-Шевчика коефіцієнт дифузії добре узгоджується із значеннями, наведеними в літературі для інших органічних ароматичних кислот (табл. 1).

Таблиця 1

Експериментально одержані кінетичні параметри процесу окиснення саліцилової кислоти

Параметр	Значення
Константа швидкості, k_s (см/с) (I стадія)	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Константа швидкості, k_s (см/с) (II стадія)	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Коефіцієнт дифузії, D (см ² /с)	$9,4 \cdot 10^{-6}$
Енергія активації (кДж/моль)	$35,2 \pm 0,3$

Оскільки електрохімічний процес окиснен-

ня саліцилової кислоти проходить через ряд проміжних стадій і є послідовним процесом, то швидкість в цілому буде визначатись найбільш повільною стадією. Згідно з літературними джерелами [2–5,12], на першій стадії електроокиснення СК відбувається відщеплення двох електронів з утворенням гідрокси-похідних різного типу, зокрема, 2,3- та 2,5 катіонів саліцилової кислоти (див. схему), які після приєднання гідроксильних груп перетворюються у 2,3- або 2,5-дигідроксибензойні кислоти. Згідно з розрахованими константами двох стадій електроокиснення, швидкість першої стадії майже на 2 порядки повільніша (табл. 1), отже швидкість процесу в цілому буде лімітуватись відщепленням перших двох електронів. Це підтверджується як даними вольтамперометричних досліджень, так і термодинамічними константами та квантово-хімічними розрахунками.

З метою розрахунку уявної енергії активації електроокиснення деполаризатора, дослідили вплив підвищення температури на швидкість електрохімічного процесу. Відомо, що зміна енергії активації електрохімічного процесу залежить від потенціалу електроду, який в свою чергу, теж є залежним від температури. Тому можна говорити лише про «уявну» величину енергії активації, як характеристику процесу при певному потенціалі. Відомо, що в загальному випадку швидкість електрохімічних реакцій, у тому числі і електрохімічного окиснення органічних кислот, з підвищенням температури зростає. За нашими результатами, підвищення температури на кожні 10 градусів веде до зростання струмів максимумів в 1,2–1,4 рази на вольтамперних кривих при зсуві потенціалу анодного піка майже на 170 мВ в анодну область. Розрахована за напівлогарифмічною залежністю $\ln i$, $1/T$ уявна енергія активації електроокиснення

саліцилової кислоти значно менше порівняно з енергією активації хімічних процесів (рис. 4), (табл. 1).

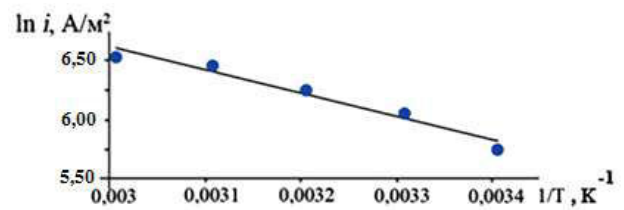


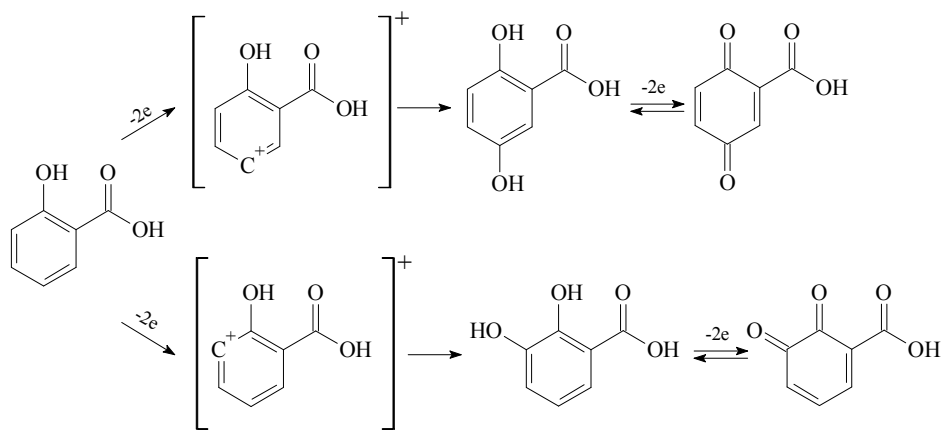
Рис. 4. Напівлогарифмічна залежність густини струму окиснення саліцилової кислоти від оберненого значення температури (pH 0,88; $v=0,05$ В/с; $C=0,0065$ М)

При електрокаталітичному окисненні саліцилова кислота, як і фенол, проявляє себе, як акцептор гідроксил-радикалів і утворює гідрокси-похідні різного складу. При подальшому окисненні утворюються діокси-сполуки, які в подальшому розкладаються до менш токсичних хімічних речовин (схема).

Для підтвердження того, що атака радикалу буде йти саме в положення 3 та 5 відносно карбоксильної групи, були виконані розрахунки з використанням напівемпіричного методу Хартрі-Фока в наближенні РМ3 (табл. 2).

Для цього були розглянуті такі параметри, як повна енергія, теплота утворення, ентропія, заряди на окремих атомах, енергії верхньої зайнятої та нижчої вакантної молекулярної орбіталі саліцилової кислоти та продуктів її окиснення.

Заряди на атомах вуглецю в мета- положенні відносно карбоксильної групи молекули саліцилової кислоти негативні ($-0,174$ та $-0,187$ в положенні 3 та 5, відповідно), що збігається з напрямом атаки реагенту, який забезпечує електрокаталітичне окиснення саліцилової кислоти.



Схема

Таблиця 2

Квантово-хімічні та термодинамічні характеристики саліцилової кислоти та продуктів її електрохімічного окиснення

Речовина	Повна енергія, ккал/моль	Ентропія, ккал/моль·К	Теплота утворення, ккал/моль	ВЗМО	НВМО
				еВ	
саліцилова кислота	-41583,8	0,0875	-114,39	-9,40	-0,65
2,3-катіон саліцилової кислоти	-40872,4	0,0863	162,27	-14,83	-8,39
2,5-катіон саліцилової кислоти	-40877,6	0,0879	157,07	-14,70	-8,27
2,5-дигідроксибензойна кислота	-48274,0	0,0862	-157,92	-9,12	-0,72
2,3-дигідроксибензойна кислота	-48274,5	0,0867	-157,47	-8,90	-0,74
2,3-диоксибензойна кислота	-47608,4	0,0856	114,06	-20,66	-10,60
2,5-диоксибензойна кислота	-47609,1	0,0858	114,72	-11,06	-2,08

Там, де атом вуглецю має більш негативний заряд, зв'язок С–Н більш полярний і сильніше схильний до впливу зовнішнього електричного поля.

Для подальшого підтвердження атаки в мета-положення відносно карбоксильної групи розглянули енергію верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) саліцилової кислоти. ВЗМО визначає потенціал іонізації молекули (з оберненим знаком) згідно з теоремою Купменса [13]. Розглянувши ВЗМО саліцилової кислоти, спостерігаємо, що на ній найбільше електронної густини сконцентровано саме в положеннях 3 та 5, що також може свідчити про напрям атаки нуклеофілу OH^- . В порівнянні з бензеном, де дві ВЗМО є виродженими, в молекулі СК дві верхні молекулярні орбіталі розпушуючі, на відміну від орбіталі бензену. Обидві вони орієнтовані відносно OH -групи СК.

При іонізації електрон відривається від ВЗМО і переходить на електрод. При цьому зменшуються заряди на тих атомах, де густина ВЗМО найбільша. При іонізації більша частина електронної густини переходить із положень 3 і 5, що полегшує утворення карбокатиону. Згідно зі схемою, перша стадія електрокаталітичного окиснення саліцилової кислоти включає відрив двох електронів, при цьому відбувається подвійна іонізація з подальшим утворенням карбокатиону 3 або 5. Карбокатиони саліцилової кислоти мають дуже короткий час життя, оскільки відразу після іонізації ці інтермедіати вступають в реакцію. В цих положеннях легше відірвати іони водню в умовах електрокаталізу і забезпечити протікання реакції карбокатиону і OH^- .

Проведений розрахунок вказує на те, що для окиснення 2,3-дигідроксибензойної кислоти на першій стадії електрохімічного процесу необхідно витратити більше енергії. Теплота утворення 2,3-дигідроксибензойної кислоти більше

на 2,556 кДж/моль, ніж для 2,5-дигідроксибензойної кислоти, а це, в свою чергу, означає, що продукт складу 2,3-дигідроксибензойна кислота є менш стійким. Величина енергії Гіббса також вказує на те, що процес утворення продукту 2,5-дигідроксибензойна кислота є більш енергетично вигіднішим, адже є менш оборотним.

Для визначення хімічної активності одержаних інтермедіатів потрібно розглянути повний спіні карбокатионів СК. При оптимізації х синглетного (S) та триплетного (T) станів методом RM3 виявилось, що триплет є основним. Розрахунок методом V3LYP повністю підтвердив цей висновок. Так, повна енергія Si T станів в карбокатионі-3 молекули СК складає $-495,0475935$ і $-495,0570955$ атомних одиниць (а.о.) Хартрі. Тому (T) стан більш стійкий на 5,96 ккал/моль (24,9 кДж/моль); при цьому заряд на іонізованому атомі вуглецю C_3 складає лише $+0,13e$, а весь останній позитивний заряд «розміщений» по атомах водню та вуглецю, які зв'язані з OH і COOH групами. Карбокатион в синглетному стані має шість π -електронів та одну вакантну атомну орбіталь на атомі вуглецю. Через це синглетний стан карбокатиону нагадує звичайну діамантну молекулу, де всі молекулярні орбіталі зайняті попарно електронами з протилежними спінами.

В триплетному стані карбокатиону на атомній орбіталі вуглецю C_3 , який втратив атом водню, залишається один електрон, а в π системі – п'ять електронів, тому він має два електрони на двох різних орбіталах. Таким чином, він більш схожий на збуджену молекулу з двома паралельними спінами і для нього спостерігається менше значення енергії обміну. Згідно з виконаними RM-3 розрахунками, триплетний стан карбокатионів- C_3 та C_5 саліцилової кислоти є більш стійкими, ніж синглетний стан (на ~ 50 кДж/моль для обох продуктів). Оптимізація методом V3LYP дає для карбокатиону C_5 більш

стійкий триплет (на 57,7 кДж/моль в порівнянні з син глетом). За даними розрахунків ми встановили, що як і в синглетному так і в триплетному стані карбокатион C_5 є більш стійким, адже його повна енергія дорівнює $-495,062033$ і $-495,056448$ (а.о.) в T і S станах, відповідно. Розрахунок спін-орбітальної взаємодії між T і S станами для обох карбокатионів саліцилової кислоти показав, що вона відбувається, головним чином, на іонізованому атомі вуглецю і складає 0,21 та 0,25 кДж/моль, відповідно. Це дуже інтенсивна спін-орбітальна взаємодія в порівнянні з іншими молекулами, де спостерігаються T–S квантові переходи при фосфоресценції [14]. Тому T–S квантові переходи можуть відбуватися при електрохімічному каталізі і обидва стани беруть участь в окисненні СК [15]. Розрахунки методом B3LYP/6-31G(d,p), виконані для продуктів першої стадії реакції, добре узгоджуються з результатами РМЗ і підтверджують напрям процесу реакції в положенні 3 і 5 відносно карбоксильної групи молекули СК.

Таблиця 3

Термодинамічні характеристики процесу електрохімічного окиснення саліцилової кислоти

Номер стадії	ΔH_{298} , кДж/моль	ΔS_{298} , Дж/моль·К	ΔG_{298} , кДж/моль
I	170,14	69,26	-0,70
II	54,47	183,52	-149,85

Порівнюючи розраховані термодинамічні характеристики кожної стадії електрохімічного процесу окиснення деполяризатора, варто відмітити, що процес є ендотермічним, проходить зі зростанням ентропії, енергія Гіббса зменшується. Порівнявши дані величини для кожної стадії, слід зазначити, що самочинно буде проходити друга стадія процесу. Загальна швидкість процесу буде визначатися швидкістю першої стадії. Одержана закономірність добре корелює із розрахованими електрохімічними константами.

Висновки

На основі вольтамперометричних досліджень та квантово-хімічних розрахунків показано, що електрохімічне окиснення саліцилової кислоти приводить до руйнування її молекули з утворенням проміжних продуктів – дигідроксибензойних кислот, що знижують токсичну дію досліджуваного розчину. Згідно з здійсненими вольтамперометричними дослідженнями, визначенням термодинамічних констант та квантово-хімічними розрахунками встановлено, що

швидкість електрохімічного процесу лімітується утворенням 2,3- та 2,5-дигідроксибензойних кислот. Утворення 2,5-дигідроксибензойної кислоти є більш енергетично вигідним і менш оборотним процесом. В цілому, процес є ендотермічним і відбувається зі зниженням енергії Гіббса.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Цивадзе А.Ю. Химия растворов биологически активных веществ (Проблемы химии растворов). – Иваново: Ивановский издательский дом, 2016. – 528 с.
2. *Flow-injection analysis with electrochemical detection for determination of salicylic acid in pharmaceutical preparations* / Neumayr M, Friedrich O, Sontag G, Pittner F. // *Anal. Chim. Acta.* – 1993. – Vol.273. – No. 1-2. – P.469-475.
3. *Voltammetric determination of salicylic acid in pharmaceuticals formulations of acetylsalicylic acid* / Torriero A., Luco J., Sereno L., Raba J. // *Talanta.* – 2004. – Vol.62. – No. 2. – P.247-254.
4. *Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide* / Guinea E., Arias C., Cabot P., Garrido J., Rodriguez R., Centellas F., Brillas E. // *Water Res.* 2008. – Vol.42. – No. 1-2. – P.499-511.
5. *Study on production of free hydroxyl radical and its reaction with salicylic acid at lead dioxide electrode* / Ai S., Wang Q., Li H., Jin L. // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – Vol.578. – No. 2. – P.223-229.
6. *Лаурентович Я.И., Коноплев Ю.Н., Зайцев В.Г. Массивы острых структур на металлической поверхности* // *Поверхность.* – 1991. – Т.9. – С.63-67.
7. *Шевченко О.П., Лут О.А., Аксментьева О.І. Наноструктуровані металеві поверхні як електродні матеріали при дослідженні електровідновлення органічних кислот* // *Вісн. Черкаського ун-ту. Сер. Хім. науки.* – 2010. – № 174. – С.111-116.
8. *Shevchenko O., Lut O., Aksimentyeva O. Highly sensitive sensor for detection of vitamin B1 on an structural surface of nickel* // *Sens. Electron. Microsys. Technol.* – 2011. – Vol.2. – No. 8. – P.69-73.
9. *Перемитина С.П., Волгина Т.Н., Новиков В.Т. Исследование процесса непрямого электроокисления саліцилової и сульфосаліцилової кислот* // *Журн. прикл. хим.* – 2008. – Т.81. – № 6. – С.1042-1044.
10. *Gaussian 09*, Revision D.01 / Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., et al. – Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
11. *Линейная вольтамперометрия Ох,Red-процесса с использованием изотермы адсорбции Конуэя-Гилеади* / Введенский А.В., Бобринская Е.В., Карташова Т.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2006. – Т.8. – № 4. – С.264-272.

12. Механизм электрокаталитического окисления салициловой кислоты в кислых растворах платины / Веденяпина М.Д., Ракишев А.К., Веденяпин А.А., Скундин А.М., Кулова Т.Л., Стрельцова Е.Д. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т.9. – № 1. – С.26-31.

13. Електрохімічне окиснення тирозину в кислому середовищі / Мінаєв Б.П., Аксіментьєва О.І., Лут О.А., Шевченко О.П. // Питання хімії та хім. технол. – 2019. – № 5. – С.77-83.

14. Мінаєв Б.Ф. Спиновая ориентация триплетного состояния и новые методы в исследовании фосфоресценции // Физика молекул. – 1979. – № 7. – С.34-63.

15. Minaev B.F., Agren H. Spin catalysis phenomenon // *Int. J. Quantum Chem.* – 1996. – Vol.57. – No. 3. – P.519-532.

Надійшла до редакції 03.11.2020

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF SALICYLIC ACID ON THE NANOSTRUCTURED ELECTRODES BASED ON NICKEL WITH ADDITIONALLY PRECIPITATED PLATINUM

B. Minaev^a, O. Aksimentyeva^b, O. Lut^{a,*}, O. Shevchenko^a, O. Pogrebniak^a

^a Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

^b Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

* e-mail: Lutlen@ukr.net

We studied the electrochemical process of salicylic acid oxidation in acidic solutions on the nanostructured anodes prepared on the basis of nickel with additionally precipitated platinum. The investigation was carried out by means of linear and cyclic voltammetry methods in combination with quantum chemical calculations. The results of voltammetry study showed that clearly expressed current maxima were observed in the range of 0.43 V to 1.15 V in the anode sections of the voltammograms, in contrast to the background electrolyte. The oxidation potentials of the depolarizer almost coincided with those typical of a smooth platinum electrode, but the current density was 1.8 times higher on the electrode under study. Based on the analysis of voltammetric curves, the effective rate constants of heterogeneous charge transfer, activation energy and diffusion coefficient were calculated. The calculation of the thermodynamic parameters of the intermediates of salicylic acid electrooxidation showed that the heat of formation of 2,3-dihydroxybenzoic acid is higher than that of 2,5-dihydroxybenzoic acid, which indicates a higher stability of the latter. Analysis of the calculated thermodynamic characteristics of each stage of salicylic acid electrochemical oxidation showed that the process is endothermic, occurs with an increase in entropy and the Gibbs energy decreases. The rate of the overall process is determined by the rate of the first stage.

Keywords: salicylic acid; electrooxidation kinetics; voltammetry; quantum chemical calculations; activation energy; diffusion coefficient; rate constant.

REFERENCES

1. Tsivadze AY. *Kimiya rastvorov biologicheskii aktivnykh veshchestv (Problemy khimii rastvorov)* [Chemistry of solutions of biologically active substances (Problems of solution chemistry)]. Ivanovo: Ivanovskii Izdatel'skii Dom; 2016. 528 p.

2. Neumayr M, Friedrich O, Sontag G, Pittner F. Flow-injection analysis with electrochemical detection for determination of salicylic acid in pharmaceutical preparations. *Anal Chim Acta.* 1993; 273: 469-475. doi: 10.1016/0003-2670(93)80192-N.

3. Torriero AAJ, Luco JM, Sereno L, Raba J. Voltammetric determination of salicylic acid in pharmaceuticals formulations of acetylsalicylic acid. *Talanta.* 2004; 62: 247-254. doi: 10.1016/j.talanta.2003.07.005.

4. Guinea E, Arias C, Cabot PL, Garrido JA, Rodriguez RM, Centellas F, et al. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Res.* 2008; 42: 499-511. doi: 10.1016/j.watres.2007.07.046.

5. Ai S, Wang Q, Li H, Jin L. Study on production of free hydroxyl radical and its reaction with salicylic acid at lead dioxide electrode. *J Electroanal Chem.* 2005; 578: 223-229. doi: 10.1016/j.jelechem.2005.01.002.

6. Lavrentovich YI, Konoplev YN, Zaitsev VG. Massivy ostriinykh struktur na metallicheskoj poverkhnosti [Arrays of pointed structures on a metallic structure]. *Poverkhnost'.* 1991; 9: 63-67. (in Russian).

7. Shevchenko OP, Lut OA, Aksiment'yeva OI. Nanostrukturovani metalevi poverkhni yak elektrodni materialy pry doslidzhenni elektrovidnovlennya organichnykh kyslot [Nanostructured metallic surfaces as electrode materials for the study of organic acids electroreduction]. *Visnyk Cherkaskogo Universytetu. Seriya Khimichni Nauky.* 2010; (174): 111-116. (in Ukrainian).

8. Shevchenko O, Lut O, Aksimentyeva O. Highly sensitive sensor for detection of vitamin B1 on an structural surface of nickel. *Sens Electron Microsys Technol.* 2011; 2(8): 69-73.

9. Peremitina SP, Volgina TN, Novikov VT. Indirect electrochemical liquid-phase oxidation of salicylic and sulfosalicylic acids. *Russ J Appl Chem.* 2008; 81: 1081-1083. doi: 10.1134/S1070427208060335.

10. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, Revision D.01*, Wallingford, CT: Gaussian, Inc.; 2009.

11. Vvedenskii AV, Bobrinskaya EV, Kartashova TV. Lineinaya vol'tamperometriya Ox, Red-protseessa s ispol'zovaniem izotermny adsorbtsii Konueya-Gileadi [Linear voltammetry of a redox process with the use of Conway-Gileady adsorption isotherm]. *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy.* 2006; 8(4): 264-272. (in Russian).

12. Vedenyapina MD, Rakishev AK, Vedenyapin AA, Skundin AM, Kulova TL, Strel'tsova ED. Mekhanizm elektrokataliticheskogo okisleniya salitsilovoi kisloty v kisl'klykh rastvorakh platiny [Mechanism of electrocatalytic oxidation of salicylic acid in platinum-containing acid solutions]. *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy.* 2007; 9(1): 26-31. (in Russian).

13. Minaev B, Aksimentyeva O, Lut O, Shevchenko O. Elektrokhimichne oksynennya tyrozynu v kyslomu seredovyschi [Electrochemical oxidation of tyrosine in an acid medium]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019; (5): 77-83. doi: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-77-83.

14. Minaev BF. Spinovaya orientatsiya tripletного sostoyaniya i novye metody v issledovanii fosforescencii [Spin orientation of triplet state and novel methods for the study of phosphorescence]. *Fizika Molekul.* 1979; (7): 34-63. (in Russian).

15. Minaev BF, Agren H. Spin-catalysis phenomena. *Int J Quantum Chem.* 1996; 57(3): 519-532. doi: 10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3<519::AID-QUA25>3.0.CO;2-X.