



УДК543.25:541.13:541.8

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
1-МОРФОЛИНО-4-МЕТИЛГЕКСИНА-2-ОЛА-4

Х.Б. Рахматов, Н.Т. Нурбобоев

Каршинский инженерно-экономический институт,

**Аннотация:** В статье показано влияние природы фонового электролита на электроокисление 1-морфолино-4-метилгексин-2-ол-4 (ММГО), определены количество и природа электронов в процессе электроокисления. Анодные токи при различных скоростях вращения микродискового электрода и температуре исследуемого раствора. Установлено, что ММГО можно успешно использовать в качестве специфического аналитического реагента для ионов различных металлов в безводной амперометрии. Показано, что среди методов физико-химического анализа метод электрохимического анализа является наиболее простым, менее подверженным ошибкам, селективным, портативным и недорогим методом. Вольтамперограмму ММГО изучали в водных и неводных средах, в различных фоновых растворах. Получены данные о количестве электронов, участвующих в окислении одной молекулы ММГО на платиновом микродисковом аноде в уксусной кислоте и различных фоновых электролитах, результаты логарифмического анализа вольтамперограмм окисления ММГО. На основании квадратного корня из числа оборотов электрода в минуту были изучены результаты предельной силы тока электроокисления одной молекулы ММГО в платиновом микродисковом аноде в кислой среде в присутствии фоновых электролитов различной природы и их взаимосвязи.

**Ключевые слова:** 1-морфолино-4-метил-гексин-2-ола-4, раствор, уксусная кислота, перхлорат лития, нитрат лития, фоновые электролиты, время электролиза, концентрация.

1-MORFOLINO-4-METIL-GEKSIN-2-OLA-4 NING ELEKTROKIMYOVIY  
XUSUSIYATLARI

**Annotatsiya:** Maqolada fon elektrolitlari tabiatining 1-morfolino-4-metil-geksin-2-ol-4 (ММГО) ning elektrooksidlanishiga ta'siri ko'rsatilgan va elektrooksidlanish jarayonida elektronlar soni aniqlangan, shuningdek tabiati aniqlangan. Mikrodisk elektrodining turli aylanish tezligida va o'rganilayotgan eritmaning haroratida anodik



oqimlar. MMGO suvsiz amperometriyada turli metall ionlari uchun o'ziga xos analitik reagent sifatida muvaffaqiyatli qo'llanilishi mumkinligi aniqlandi. Fizik-kimyoviy analiz usullari ichidan elektrokimyoviy analiz usulli eng oddiy, xatoligi kam, selektiv, portativ va arzon usulligi ko'rsatib o'tilgan. MMGO ning suvli va suvsiz muhida, turli fon eritmalarda voltamperogrammasi o'rganilgan. Sirka kislotasi va turli tabiatdagi fon elektrolitlarida platina mikrodisk anodida bitta MMGO molekulasi oksidlanishida ishtirok etuvchi elektronlar soni, MMGO oksidlanish voltammogrammalarining logarifmik tahlili natijalari olingan. Elektrodning bir daqiqada aylanishlar sonining kvadrat ildizidan turli tabiatdagi fon elektrolitlari mavjudligida kislotali muhitida platina mikrodisk anodida bitta MMGO molekulasi oksidlanishning cheklovchi oqimining kuchining natijalari va ularning bir-biriga bog'liqligi o'rganilgan.

**Kalit so'zlar:** 1-morfolino-4-metil-geksin-2-ol-4, eritma, sirka kislotasi, litiy perxlorat, litiy nitrat, fon elektrolitlari, elektroliz vaqti, konsentratsiya.

### ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 1-MORPHOLINO-4-METHYLHEXINE-2-OLA-4

**Abstract:** The article shows the influence of the nature of the background electrolyte on the electrooxidation of 1-morpholino-4-methylhexin-2-ol-4 (MMHO), and determines the number and nature of electrons in the process of electrooxidation. Anodic currents at different speeds of rotation of the microdisk electrode and temperature of the test solution. It has been established that MMGO can be successfully used as a specific analytical reagent for various metal ions in anhydrous amperometry. It has been shown that among the methods of physicochemical analysis, the electrochemical analysis method is the simplest, less error-prone, selective, portable and inexpensive method. The voltammogram of MMGO was studied in aqueous and non-aqueous media, in various background solutions. Data were obtained on the number of electrons involved in the oxidation of one MMGO molecule on a platinum microdisk anode in acetic acid and various background electrolytes, and the results of a logarithmic analysis of voltammograms of MMGO oxidation. Based on the square root of the number of revolutions of the electrode per minute, the results of the maximum current strength of the electrooxidation of one MMGO molecule in a platinum microdisk anode in an acidic environment in the presence of background electrolytes of various natures and their relationships were studied.

**Key words:** 1-morpholino-4-methyl-hexin-2-ol-4, solution, acetic acid, lithium perchlorate, lithium nitrate, background electrolytes, electrolysis time, concentration.

### ВВЕДЕНИЕ



При разработке методик АТ с одним или двумя твердыми индикаторными электродами в любой (водной, неводной и смешанной) среде необходимо знать особенности вольтамперометрического поведения в ней на соответствующем электроде не только определяемых ионов, но и используемого реагента и его комплекса для того, чтобы правильно выбрать оптимальные условия титрования.

Значительный интерес с аналитической точки зрения представляет класс органических реагентов, которые образуют с катионами тяжелых и других металлов прочные комплексные соединения, нерастворимые в воде, но как правило хорошо растворимые во многих органических растворителях.

Ввиду того, что 1-морфолино-4-метил-гексин-2-ола-4 (ММГО) в водной, неводной и смешанных средах до сих пор не нашел широкого применения в качестве аналитического реагента различных катионов при амперометрической индикации КТТ, то с целью использования его в неводной амперометрии необходимо было, прежде всего, исследовать вольтамперное поведение этого деполаризатора на платиновом микродисковом электроде в среде протолитического растворителя (уксусная кислота) в присутствии различных по природе и концентрации фоновых электролитов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Влияние природы фоновых электролитов на электроокисление ММГО.** При изучении электрохимических свойств ММГО на платиновом микродисковом электроде в среде протогенного растворителя – уксусной кислоты на фоне 0,25 М ацетатов натрия и калия, перхлората, хлорида и нитрата лития нами было установлено, что он дает одну анодную волну с потенциалами полуволн, равными для указанных фонов соответственно: 1,18; 1,17; 1,50; 1,31 и 1,22 В (рис. 1).

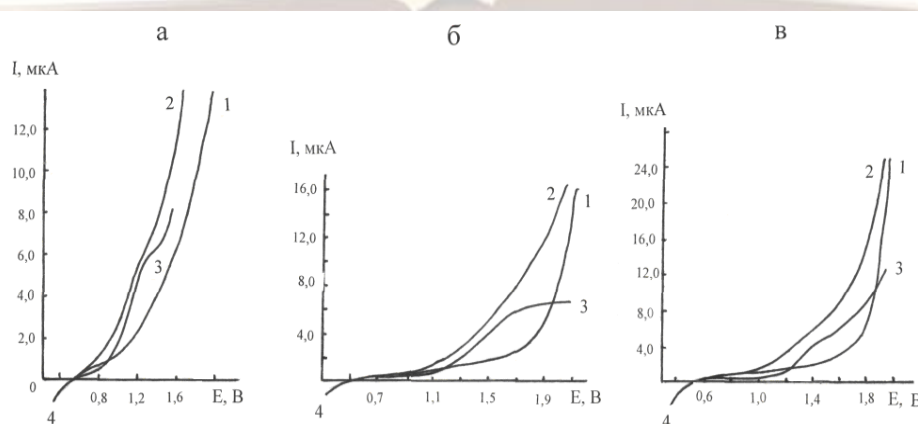


Рис. 1. Вольтамперограммы ММГО ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в различных фоновых электролитах в уксусной кислоте: а) 0,25 М ацетат калия; б) 0,20 М перхлорат лития; в) 0,15 М нитрат лития; 1 – ток фона, 2 – волна реагента, неисправленная на



ток фона, 3 – волна реагента, исправленная на ток фона, 4 – волна восстановления кислорода.

Прямопропорциональная зависимость между величиной предельного тока ММГО и его концентрацией для изученных неводных растворов и фоновых электролитов достаточно хорошо соблюдается в области концентраций  $2 \cdot 10^{-2}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$  М. Рассматривая значения потенциалов полуволн окисления ММГО можно заметить, что потенциал полуволны окисления деполяризатора смещается в сторону менее положительных величин потенциалов при переходе от кислых (перхлорат лития) к нейтральным (нитрат и хлорид лития), а затем к основным (ацетаты калия и натрия) фонам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Определение числа электронов при электроокислении ММГО.** При изучении механизма электродного процесса окисления ММГО, прежде всего, необходимо было определить значение "n" – число электронов, отдаваемых при его электроокислении.

В случае обратимого процесса, определяемого диффузией, число электронов можно найти из наклона графика зависимости  $\lg I/(I_d - I)$  от E, но вследствие того, что электроокисление ММГО на платиновом дисковом микроаноме на различных по кислотности-основности свойствам фоновых электролитах и изученной протолитической среде является необратимым, то определение "n" по вышеописанному методу не возможно.

Число электронов можно также определить по известной концентрации деполяризатора и его коэффициенту диффузии, но и в этом случае этот метод также непригоден вследствие отсутствия данных по коэффициенту диффузии этого реагента в исследованных неводных и смешанных растворах.

Известно, что в электрохимических процессах с переносом нескольких электронов, особенно в тех случаях, когда в них принимают участие деполяризаторы с большими сложными молекулами, то вышеуказанные способы также не позволяют получать однозначных результатов. Поэтому, число электронодонорства при окислении одной молекулы ММГО находили кулонометрически по методу определения количества электричества по кривой зависимости тока от времени (по площади, заключенной под кривой ток–время).

Сущность метода заключается в проведении электролиза при постоянном значении потенциала рабочего электрода в условиях, исключающих



одновременное протекание посторонних процессов, и в измерении количества прореагировавшего на электроде вещества и затраченного на это количества электричества. Число электронов, затем рассчитывали непосредственно по формуле Фарадея:

$$n = \frac{Q \cdot M_i}{F \cdot P}, \quad (1)$$

где  $P$  – масса окисленного или восстановленного на электроде вещества, мг;  $M$  – его молекулярная масса, кг/моль;

$Q$  – количество электричества, затраченного на электродную реакцию, мКл;

$F$  – константа Фарадея (96 487), Кл/моль.

Массу электроокисленного ММГО находили по разности значений между взятым количеством реагента и оставшимся его количеством после электролиза, в соответствии с формулой:

$$P = C_0 V_0 - C_k V_k, \text{ мг} \quad (2)$$

где  $C_0$  – молярная концентрация ММГО (моль/л) до электролиза,

$V_0$  – объем раствора ММГО (мл) в электролизере,

$C_k$  – оставшаяся молярная концентрация ММГО в растворе, полученном при его количественном перенесении из электролизера (после окончания электролиза) в мерную колбу и разбавлении его до метки (моль/л),

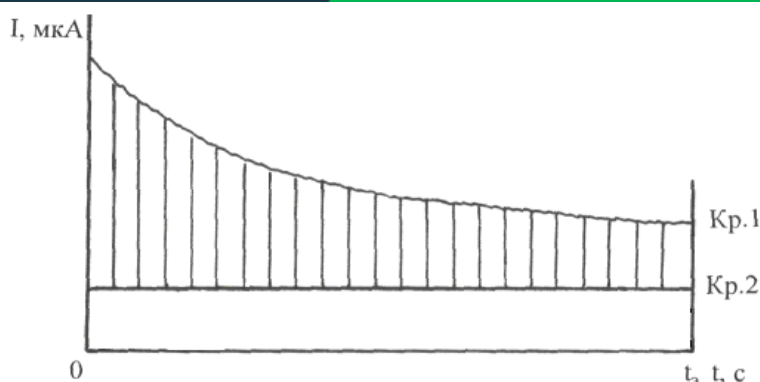
$V_k$  – объем этого раствора (мл).

Количество электричества находили графическим интегрированием значений силы тока, исправленной на ток фона (от нуля до окончания электролиза), то есть путем определения площади фигуры, ограниченной кривыми зависимости силы тока от времени, при проведении электролиза раствора ММГО (кр.1 на рис.2.) и электролиза фона (кр.2 на рис.2.) и ординатами  $t=0$  и  $t=t_3$  ( $t_3$  – время электролиза).

На рис. 2. эта площадь заштрихована. Обозначив площадь полученной фигуры через  $S_i$  (мм<sup>2</sup>), масштабы значений для силы тока и времени, выраженные в мА/мм и с/мм, соответственно через  $Q$  и  $b$ , то для количества затраченного электричества получим формулу:

$$Q = S_i \cdot a \cdot b, \quad (3)$$

где  $Q$  выражается в мКл.



**Рис.2. Кривая зависимости значений силы тока от времени при потенциостатическом электролизе раствора ММГО (кр. 1) и раствора фона (кр. 2).**

Подставляя выражения для Р и Q в уравнение (1) получим окончательную формулу для определения числа электронов:

$$n = \frac{S_i \cdot a \cdot b \cdot M}{F(C_o V_o - C_k V_k)} \quad (4)$$

Величины  $S_i$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $C_o$ ,  $V_o$ ,  $C_k$ ,  $V_k$  и найденные по ним числа электронов при окислении ММГО в исследованной протолитической среде представлены в таблице 1.

**Таблица 1**

**Результаты определения числа электронов, принимающих участие в окислении одной молекулы ММГО на платиновом микродисковом аноде в уксусной кислоте и различных по природе фоновых электролитах ( $V_o=80,0$  мл,  $V_k=250$  мл,  $a=12,5$  с/мм,  $b=0,047$  мА/мм)**

Растворитель	Природа и концентрация фонового электролита, моль/л	$S_i$ , мм <sup>2</sup>	Е, В	$C_o$ , мол/л	$C_k$ , мол/л	"n"
Уксусная кислота	0,25 $CH_3COOK$	100 9	1,11	0,18 09	0,10 99	0,9 7
	0,25 $CH_3COONa$	101 2	1,20	0,17 37	0,10 87	0,9 8



0,15 LiNO <sub>3</sub>	114 05	1,24	0,14 31	0,07 22	1,0 1
0,15 LiCl	122 41	1,41	0,15 39	0,08 04	1,0 2
0,20 LiClO <sub>4</sub>	114 96	1,52	0,16 07	0,09 01	1,0 3

Тем самым было установлено [1-4], что число электронов, отдаваемых при окислении одной молекулы ММГО на платиновом электроде в CH<sub>3</sub>COOH и изученных фоновых электролитах близко к единице (табл. 1).

Для определения числа электронов, участвующих в электродной реакции при электроокислении ММГО на платиновом микроаноме и доказательства обратимости или необратимости этого процесса был применен логарифмический анализ его вольтамперных кривых в различных по кислотности свойствам фоновых электролитах и неводной протолитической среде – уксусной кислоте. По каждой такой кривой рассчитывалась величина зависимости  $y = \lg I/(I_d - I)$  для 10-15 равноотстоящих друг от друга значений потенциалов в области расположения волны ММГО, а затем по полученным величинам строился график. Во всех случаях эти зависимости получались практически прямолинейными. Однако, наклоны прямых к оси потенциалов, как правило, всегда были намного меньшими, чем можно было бы ожидать для обратимого процесса с числом участвующих в нем электронов, равным 1, что свидетельствует о плохой обратимости (необратимости) соответствующего электродного процесса.

Уравнения всех полученных нами прямых  $y = a + bE$  приведены в таблице 2, параметры **a** и **b** в этих уравнениях вычислялись на основе экспериментальных значений "y" и "E" способом наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{P \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (5)$$

$$\text{и } b = \frac{P \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{P \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (6)$$

где P – число используемых для вычисления значений;

$$x_i = -E \text{ и } y = \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (7)$$



По этим значениям параметров "a" и "b" вычислялись наиболее вероятные значения потенциалов полуволн  $E_{1/2}$  и произведения " $\alpha n$ ", где  $\alpha$ - коэффициент переноса, а n – число электронов, участвующих в процессе.

Вычисления проводились по формулам:

$$E_{1/2} = -\frac{a}{b} \quad (8)$$

$$\text{и } \alpha n = 0,0584 \cdot b \quad (9)$$

Таблица 2

**Результаты логарифмического анализа вольтамперограмм окисления ММГО на платиновом микроаноме в уксуснокислых средах**

Растворитель	Природа и концентрация фона, моль/л	Скорость вращения электрода, об/мин	P	$y=a+bE$ $x_i = -E;$ $y = \lg \frac{I}{I_d - I}$	$E_{1/2},$ В	$\alpha n$
CH <sub>3</sub> COOH	0,25 CH <sub>3</sub> COOK	1085	1 2	$y=-$ $4,9831+3,2461 \cdot$ $x$	1,1 0	0, 16
	0,25 CH <sub>3</sub> COONa		1 3	$y=-$ $3,5302+3,0173 \cdot$ $x$	1,1 9	0, 17
	0,15 LiNO <sub>3</sub>		1 3	$y=-$ $2,7165+2,1732 \cdot$ $x$	1,2 3	0, 12
	0,15 LiCl		1 1	$y=-$ $3,8882+2,8562 \cdot$ $x$	1,4 0	0, 18
	0,20 LiClO <sub>4</sub>		1 2	$y=-$ $5,0600+3,5391 \cdot$ $x$	1,5 1	0, 20





Как видно из иллюстрированных данных (табл.2), число электронов, принимающих участие в электродной реакции, установленное по наклону прямой намного меньше истинного числа (1), полученного кулонометрическим способом, что еще раз свидетельствует о необратимости процесса электроокисления ММГО в исследованных уксуснокислых средах.

Причиной медленного протекания электрохимической реакции, по-видимому, является медленное превращение деполяризатора в его более активную форму, способную к обмену электронов, что связано с затратой определенной энергии активации. В таких случаях предельный ток окисления реагента, как правило, носит диффузионный характер.

Таблица 3

**Результаты и зависимости силы предельного тока электроокисления одной молекулы ММГО на платиновом микродисковом аноде в уксуснокислой среде в присутствии различных по природе фоновых электролитов от корня квадратного из числа оборотов электрода в мин.**

Природа и концентрация фона, моль/л	Скорость вращения электрода, об/мин	$\sqrt{m}$ , (об/мин) <sup>1/2</sup>	Величина предельного тока, мкА	
			$2 \cdot 10^{-4}$ М	$4 \cdot 10^{-4}$ М
0,25 CH <sub>3</sub> COONa	380	19,49	3,96	7,94
	725	26,93	5,12	10,25
	1085	32,94	6,18	12,36
	1400	37,42	7,06	13,98
0,25 CH <sub>3</sub> COOK	380	19,49	4,05	8,11
	725	26,93	5,21	10,43
	1085	32,94	6,27	12,55
	1400	37,42	7,15	14,31
0,15 LiCl	380	19,49	4,44	8,85
	725	26,93	6,00	11,97
	1085	32,94	7,16	14,26
	1400	37,42	8,24	16,43



0,15 LiNO <sub>3</sub>	380	19,49	4,40	8,81
	725	26,93	5,96	11,93
	1085	32,94	7,12	14,22
	1400	37,42	8,20	16,39
0,20 LiClO <sub>4</sub>	380	19,49	7,78	15,56
	725	26,93	10,65	21,24
	1085	32,94	12,66	25,32
	1400	37,42	15,51	29,02
0,15 KNO <sub>3</sub>	380	19,50	4,60	8,91
	725	26,97	5,76	12,03
	1085	32,98	7,82	14,32
	1400	37,48	15,91	29,42
0,20 KClO <sub>4</sub>	380	19,60	4,50	8,85
	725	26,63	5,66	11,96
	1085	32,64	7,72	14,27
	1400	37,62	15,81	29,16

В более широких интервалах температур раствора эксперименты не проводились, так как ниже 24°C применяемые фоны в исследованных протолитических средах ввиду их ограниченной растворимости частично осаждались, а выше 40°C имело место растворение агар-агарового геля соединительного мостика.

На основе проведенных исследований установлено, что при электроокислении одной молекулы ММГО на платиновом микродисковом аноде в протолитических неводных средах в зависимости от природы фона и среды потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) окисления реагента смещается в область более положительных значений потенциалов при переходе от менее кислых к более кислым фонам. Показано, что прямопропорциональная зависимость между величиной предельного тока и концентрацией используемого реагента для всех изученных неводных растворов и фоновых электролитов достаточно хорошо соблюдается в области концентраций  $2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Таблица 4



**Результаты зависимости величины предельного тока окисления одной молекулы ММГО на платиновом микродисковом аноде от температуры исследуемых неводных уксуснокислых растворов**

Природа и концентрация фона, моль/л	Температурный коэффициент предельного тока	Температура исследуемого раствора, °С	Величина предельного тока, мкА	
			$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$4 \cdot 10^{-4} \text{M}$
0,25 CH <sub>3</sub> COONa	3,37	24,0	4,08	8,12
0,25 CH <sub>3</sub> COONa	3,38	30,0	4,90	9,76
0,25 CH <sub>3</sub> COONa		40,0	6,60	13,17
0,25 CH <sub>3</sub> COOK	3,39	24,0	4,12	8,16
0,25 CH <sub>3</sub> COOK	3,51	30,0	4,94	9,80
0,25 CH <sub>3</sub> COOK		40,0	6,64	13,21
0,15 LiCl	4,27	24,0	4,36	8,65
0,15 LiCl	3,33	30,0	5,44	10,87
0,15 LiCl		40,0	7,24	14,43
0,15 LiNO <sub>3</sub>	4,23	24,0	4,32	8,61
0,15 LiNO <sub>3</sub>	3,29	30,0	5,40	10,83
0,15 LiNO <sub>3</sub>		40,0	7,20	14,39
0,20 LiClO <sub>4</sub>	4,20	24,0	7,85	15,63
0,20 LiClO <sub>4</sub>	3,71	30,0	9,82	19,59
0,20 LiClO <sub>4</sub>		40,0	13,46	26,87

Из табл. 3 и 4 видно, что обнаруженное ограничение предельного анодного тока окисления ММГО скоростью массопереноса было установлено для всех изучавшихся фоновых электролитов и использованного протолитического растворителя – CH<sub>3</sub>COOH. Этот вывод также подтверждается найденным средним значением температурного коэффициента предельного тока электроокисления ММГО, который найден в интервале температур 24-40°С и равен 3,5 – 4,5 % на градус.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании поляризационных кривых окисления ММГО, снятых при различных температурах раствора и числа оборотов платинового дискового микроанода во всех изученных фонах и неводных растворах установлена диффузионная природа тока электроокисления реагента, а методом логарифмического анализа установлен его необратимый характер.

2. Выявленные закономерности важны для выяснения необходимости термостатирования анализируемых растворов. Установлено, что процесс



электроокисления ММГО на платиновом дисковом микроаноме во всех изученных средах необратим и сопровождается отдачей одного электрона.

3. Полученные данные позволили предположить, что ММГО можно успешно применять в качестве специфичного аналитического реагента на ионы различных металлов в неводных и смешанных амперометрических титрованиях.

### Литература

1. Корица И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. // М.: Мир. 1977. 472 с.
2. Геворгян А.М., Матмуратов Ш.А., Калядин В.Г., Жошкун Э.С., Мухамедгалиева У.А. Феноксивинил – избирательный амперометрический титрант на благородные металлы в неводных протонных средах. // Тез. докл. научно-практ. конф. «Аналитик кимё ва экология муаммолари». – Самарканд. 2000. с. 64-66.
3. Рахматов Х.Б., Холлиев Ш.Х., Курбанов А.Ш., Рустамов С.Р. Определение числа электронодонорства при окисления некоторых растворов органических реагентов // Научный вестник СамГУ.2017.№5(105). с.107–110.
4. Rakhmatov Kh.B., Kholliiev Sh.Kh., Yuldashev T.R., Farmonov H.Z. Determination of the nature of anodic currents of vinylmorpholine anodic oxidation in non – aqueous medium // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2018 №5-6 (May-June). p.49–52
5. Rakhmatov Kh., Rakhmatov D., Dzhuraeva Sh., Bobilova Ch., Khidirova Z. Amperometric titration of noble metals with solutions of nitrogen-sulphur-containing reagents in non-aqueous and mixed media// Eur. Chem. Bull. 2023, 12(Special Issue 4), p.5491–5497
6. Рахматов Х.Б. *Электрохимическое поведение н-винилпиперидина на платиновом дисковом микроаноме* // ҚарДУ хабарлари №5/1(60) 2023 сентябрь-октябрь. 71-81 бетлар.
7. Rakhmatov Kh.B., Safarova G.E., Smanova Z.A. Amperometric titration of palladium with diethylamino-4-methyl-hexine-2-ola-4 solutions in nonaqueous environments // Academicia An International Multidisciplinary Research Journal (Double Blind Ref ereed & Peer Reviewed Journal) Vol. 11, Issue 9, September 2021 Pp 883-886