

18189

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
BEOGRAD

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
BEOGRAD

MENTOR

Prof. Dr. Nedeljko Kostajić, dipl. inž.
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

Mr Tomislav Lj Trišović

**KINETIKA ELEKTROHEMIJSKE REAKCIJE
REDUKCIJE GLUKOZE**

doktorska disertacija

Prof. Dr. Ljiljana Vračar, dipl. inž.
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

Beograd, 2003 godine

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
BEOGRAD

Mr. Tomislav G. Tršovec

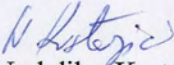
KINETIKA ELEKTROHEMIJSKE REAKCIJE

REDAKCIJA GLAVNOG

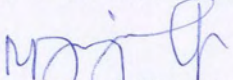


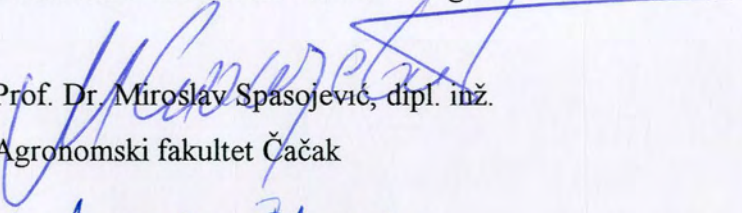
doktorska disertacija

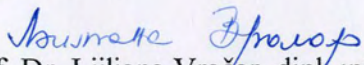
MENTOR


Prof. Dr. Nedeljko Krstajić, dipl. inž.
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

ČLANOVI KOMISIJE.


Prof. Dr. Milan Vojnović, dipl. inž.
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd


Prof. Dr. Miroslav Spasojević, dipl. inž.
Agronomski fakultet Čačak


Prof. Dr. Ljiljana Vračar, dipl. inž.
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd



*Zahvaljujem se Prof. M. Krstajiću na velikoj pomoći
tokom svih faza izrade disertacije,
Prof. B. Politiću i Z. Šaravcu
na pomoć ličnim eksperimentalnim materijalima, kao i
kolegama iz ITN SANU, TDF-a, CEH IHM-a na kolegijskoj pomoći.*

Rakili, Nataši, Ani, Zagi i Pavlu

KINETIKA ELEKTROHEMIJSKE OXIDACIJE I REDUKCIJE GLUKOZE

IZVOD

U doktorskoj disertaciji je proučavana kinetika i mehanizam oksidacije i redukcije vodonika i redukcije glukoze na elektроди od amalgamskog srebra u kiselom i alkalnom rastvoru.

Zahvaljujem se Prof. N. Krstajiću na velikoj pomoći

tokom svih faza izrade disertacije,

Prof. D. Poletiju i Z. Saravolcu

na pomoći tokom eksperimentalnih merenja, kao i

kolegama iz ITN SANU, TMF-a, CEH IHTM-a na kolegijalnoj pomoći.

U prisustvu vodonika se odigrava preko dva elementarna stepaja a heterogeni hemijski stepanj kontroliše ukupni brzina reakcije. Navodeni mehanizari je dominantan u oblasti potencijala od potencijala otvorenog pola pa do potencijala gde se javlja granična struja. Aktivna mesta za reakciju izdvajanja vodonika u predloženom mehanizmu su površinski oksidi metala. Granična struja je bazirana reakciona granična struja.

Na negativnijim potencijalima reakcija izdvajanja vodonika se dominantno odigrava preko površine preko Fulmer-Hinovijski reakcionog puta u kome Fulmerov stepanj kontroliše ukupnu brzinu reakcije, pri većim malim stepenima pokrivenosti sa H_2 reakcija je ireverzibilna.

Oksidacija glukoze se odigrava u oblasti potencijala gde se odigrava i redukcija vodonika. Mehanizam hemijski stepanj u mehanizmu izdvajanja vodonika je ireverzibilan. Oksidacija glukoze se odigrava preko stepaja hemijske katalitičke hidrogenacije glukoze u kome se odigrava oksidacija adsorbovanog vodonika i adsorbovanih molekula glukoze na površini katalizatora.

Predloženi je mehanizam koji dobro štije kriva polarografije i spektre impedancije. Model koji je predložen za brzine svih elementarnih stepajeva se odigravajući vodonika i glukoze prema, kao i Langmuirove adsorpcijske jednačine za vodonik i glukozu.

KINETIKA ELEKTROHEMIJSKE REAKCIJE REDUKCIJE GLUKOZE

IZVOD

U doktorskoj disertaciji je proučavana kinetika i mehanizmi paralelnih reakcija izdvajanja vodonika i redukcije glukoze na elektrodi od amalgamisanog cinka u neutralnim i slaboalkalnim rastvorima Na_2SO_4 , pri različitim koncentracijama glukoze.

Na osnovu eksperimentalnih i simuliranih podataka mogu se izvesti sledeći zaključci o kinetici reakcija izdvajanja vodonika i elektrohemijske redukcije glukoze:

U prisustvu i odsustvu glukoze u rastvoru, reakcija izdvajanja vodonika se odigrava preko dva paralelna mehanizma. Prema prvom mehanizmu, reakcija se odigrava preko tri konsektivna elementarna stupnja a heterogeni hemijski stupanj kontroliše ukupnu brzinu reakcije. Navedeni mehanizam je dominantan u oblasti potencijala od potencijala otvorenog kola pa do potencijala gde se javlja granična struja. Aktivna mesta za reakciju izdvajanja vodonika u predloženom mehanizmu su površinski oksidi metala. Granična struja je heterogena reakciona granična struja.

Na negativnijim potencijalima reakcija izdvajanja vodonika se dominantno odigrava na metalnoj površini preko Folmer-Heirovski reakcionog puta u kome Folmerov stupanj kontroliše ukupnu brzinu reakcije, pri veoma malim stepenima pokrivenosti sa H_{ads} reakcionim intermedijerom.

Elektrokatalitička hidrogenacija glukoze se odigrava u oblasti potencijala gde se jednovremeno odigrava reakcija izdvajanja vodonika dominantno prema prvom predloženom mehanizmu. Heterogeni hemijski stupanj u mehanizmu izdvajanja vodonika je u konkurenciji sa elementarnim stupnjem hemijske katalitičke hidrogenacije glukoze u kome se odigrava reakcija između adsorbovanog vodonika i adsorbovanih molekula glukoze na površini katalizatora.

Predložen je kinetički model koji dobro fituje krive polarizacije i spektre impedancije. Model sadrži jednačine za brzinu svih elementarnih stupnjeva sa odgovarajućim vrednostima konstanti brzina, kao i Lengmirove adsorpcione izoterme za vodonik i glukozu.

Kinetički model izuzetno dobro fituje eksperimentalno određene vrednosti za brzinu dobijanja sorbitola u zavisnosti od koncentracije glukoze, gustine struje i temperature i u tom smislu predstavlja značajno poboljšanje postojećih poluempirijskih jednačina za brzinu koje nisu mogle uzeti u obzir uticaj sporednih reakcija na iskorišćenje struje.

Ograničenja koja imaju empirijski pristup su prevaziđena u predloženom kinetičkom modelu uključivanjem odvojenih izraza za brzine reakcije elektrohemijske redukcije glukoze i izdvajanja vodonika.

U radu su takođe napravljena značajna poboljšanja postojećih karakteristika elektrokatalizatora, što otvara realnu mogućnost primene amalgamisanog cinka kao elektrodnog materijala za industrijsku proizvodnju sorbitola elektrokatalitičkom hidrogenacijom D-glukoze.

Ključne reči. Reakcija izdvajanja vodonika, Elektrolitička hidrogenacija, Reakcija redukcije glukoze, Mehanizam, AC Impedancija

KINETICS OF THE ELECTROLYTIC HYDROGENATION OF GLUCOSE

ABSTRACT

In this PhD Thesis, the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction and glucose reduction to sorbitol were studied on amalgamated zinc electrode in neutral and slightly alkaline solutions of Na_2SO_4 with various concentration of glucose.

On the base of all the experimental and calculated data the following information concerning the kinetics of hydrogen evolution and glucose reduction can be summarized.

- In both the presence and absence of glucose, hydrogen evolution reaction proceeds via two parallel mechanisms. The first mechanism is considered to be the consecutive combination of the three steps with the heterogeneous chemical step as the rate controlling one. This mechanism is dominant in the potential range from the open circuit potential (OCP) up to the potentials where limiting current appears. The active sites for hydrogen evolution reaction in the proposed mechanism are surface oxides. The limiting current is a heterogeneous reaction limiting current.
- At very high negative potentials the hydrogen evolution takes place dominantly on a metallic surface through the Volmer-Heyrovsky route with the Volmer step being rate controlling one and at a very low surface coverage with H_{ads} .
- Electrocatalytic hydrogenation of glucose takes place in the potential range where the first mechanism for hydrogen evolution is operable the heterogeneous chemical step for the hydrogen evolution occurs in conjunction with the chemical catalytic hydrogenation of glucose.
- A kinetic model for the prediction of polarization curves and impedance spectra was formulated. The model contains rate equations for the individual

reaction steps, a Langmuir adsorption isotherms for hydrogen and glucose. Theoretical current density – potential predictions were in excellent agreement with the data obtained from polarization experiments.

- The kinetic model accurately predicted experimental sorbitol production rates, in this regard, in a significant improvement over semiempirical rate equations which cannot account for current efficiency losses by an unwanted side reaction.
- The limitation of the empirical approach was overcome in the present theory by including separate rate expressions for glucose reduction and hydrogen evolution reaction.
- The significant improvement of electrocatalyst design was made, which makes possibility of its application in the industrial production of sorbitol by electrolytic hydrogenation of D-glucose.

Key words: Hydrogen evolution reaction, Electrolytic hydrogenation, Glucose reduction, Mechanism, ac Impedance

Lista korišćenih simbola

- a - konstanta u Tafelovoj jednačini
- α - koeficijent prenosa naelektrisanja
- A - metalna površina amalgama
- b - Tafelov nagib, V dek⁻¹
- β - faktor simetrije
- C - koncentracija, mol dm⁻³
- C_G - koncentracija glukoze u rastvoru
- ECH - elektrokatalitička hidrogenacija
- ΔG_C^\ominus - hemijski deo standardne promene Gibsove energije aktivacije, kJ mol⁻¹
- ΔG^\ominus - standardna elektrohemijaska promena Gibsove energije aktivacije, kJ mol⁻¹
- ΔG_{ads}^\ominus - standardna promena Gibsove energije adsorpcije, kJ mol⁻¹
- ΔH_{ads}^\ominus - standardna promena entalpije adsorpcije, kJ mol⁻¹
- h - Plankova konstanta, 6.62 10⁻³⁴ J s
- η - prenapetost, V
- θ_0 - stepen pokrivenosti sa ZnOH₂ intermedijerom
- θ_H - stepen pokrivenosti adsorbovanim vodonikom na aktivnim centrima A-OH i ZnOH
- θ_H^* - stepen pokrivenosti adsorbovanim vodonikom na metalnoj površini (A ili Zn)
- θ_G - stepen pokrivenosti glukoze na metalnoj površini (A)
- θ_d - ugao difrakcije rendgenskog zraka

- j - gustina struje, $A\ cm^{-2}$
 j_0 - gustina struje izmene, $A\ cm^{-2}$
 k_{i1} k_{-i} - konstanta brzine elektrohemijske reakcije i povratne elektrohemijske hemijske reakcije
 k_1 i k_{-1} - konstanta brzine hemijske reakcije i povratne hemijske reakcije
 k - Bolcmanova konstanta, $1.381\ 10^{-23}\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
 R - univerzalna gasna konstanta, $8.315\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
 RRG - reakcija redukcije glukoze
 RERG - reakcija elektrohemijske redukcije glukoze
 RIV - reakcija izdvajanja vodonika
 T - temperatura, $^{\circ}K$
 t - temperatura, $^{\circ}C$
 β - koeficijent prelaza
 $\Delta\phi$ - apsolutna razlika potencijala na granici metal/rastvor, V
 ϕ_M - izlazni rad elektrona, eV
 v - brzina katalitičke reakcije, $mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$
 ω - frekvencija modulacije potencijala, Hz
 Z - impedancija, Ω
 Z' - realni deo impedancije, Ω
 Z'' - imaginarni deo impedancije, Ω
 $|Z|$ - moduo impedancije, Ω
 p - pritisak, Pa
 V - zapremina, m^3
 n - količina izdvojenog H_2 , mol
 η_i - iskorišćenje struje
 I - jačina struje, A
 τ - vreme, s
 z - broj razmenjenih elektrona u reakciji
 F - Faradejeva konstanta $96485\ C\ mol^{-1}$

SADRŽAJ

1. UVOD

2. TEORIJSKI DEO 7

2.1. Ugljeni hidrati 7

2.1.1. *Struktura i opšte osobine monosaharida* 7

2.1.2. *Ciklični oblici monosaharida i mutarotacija* 8

2.1.3. *Kinetika reakcije mutarotacije glukoze* 11

2.1.4. *Konformacija monosaharida* 14

2.1.5. *Kinetika reakcije izomerizacije glukoze* 16

2.1.6. *Reaktivnost monosaharida* 21

2.1.7. *Uticaj kiselina na monosaharide* 23

2.1.8. *Dejstvo alkalija na monosaharide* 24

2.1.9. *Reakcije oksidacije monosaharida* 24

2.1.10. *Reakcije redukcije monosaharida* 27

2.1.11. *Sorbitol(D-sorbit)* 29

2.1.12. *Manitol (D-manit)* 30

2.2. Klasifikacija organskih elektrohemijskih reakcija. 31

2.2.1. *Kinetički faktori u organskim elektrohemijskim reakcijama* 34

2.2.2. *Zavisnost brzine organske elektrohemijske reakcije od elektrodnog materijala* 35

2.2.3. *Zavisnost iskorišćenja struje od uslova elektrolize* 37

2.2.4. *Faktori adsorpcije organskih molekula* 38

2.2.5. *Red reakcije i adsorpcija u kinetici organskih elektrohemijskih reakcija* 40

2.2.6. Kinetika katodnog procesa sa učešćem organskih supstanci	42
2.3. Reakcije redukcije karbonilne grupe	43
2.3.1. Reakcioni put uz prisustvo katalizatora	43
2.3.2. Reakcioni put uz koroziju metala	43
2.3.3. Reakcioni put uz stvaranje Grinjarovih jedinjenja	44
2.3.4. Reakcioni put po Wolff-Kishneru	44
2.3.5. Reakcioni put sa hidridima	45
2.3.6. Reakcioni put reakcije demerkurovanja alkilžvivinih derivata	45
2.4. Redukcija glukoze	46
2.4.1. Hemijska redukcija D-glukoze	46
2.4.2. Reakcija hidrogenovanja glukoze uz pomoć enzima	47
2.4.3. Elektrohemijska redukcija glukoze	48
2.4.3.1 Katodni materijali	52
2.4.3.2. Anodni materijali	56
2.4.3.3. Rastvarači	57
2.4.3.4. Osnovni elektroliti	57
2.4.3.5. Potencijal elektrode i gustina struje	58
2.4.3.6. Temperatura	58
2.4.3.7 Katalizatori	59
2.4.3.8. Mehanizam reakcije elektrohemijske hidrogenacije	60
3. EKSPERIMENTALNI DEO	62
3.1. Čelija za elektrohemijska merenja	62
3.2. Rastvori	64
3.3. Priprema radne elektrode	64

3.4. Priprema eksperimenta	65
3.5. Iskorišćenje struje	65
3.6. Metoda tečne hromatografije	65
3.7. Elektrohemijske metode merenja	66
3.7.1. <i>Stacionarna voltometrija</i>	67
3.7.2. <i>Spektroskopija elektrohemijske impedancije</i>	67
3.8. Primena difrakcije X-zraka u ispitivanju sastava heterogenih katalizatora	68
4. REZULTATI I DISKUSIJA	69
4.1 Kinetika reakcije izdvajanja vodonika na Zn i Hg - Zn elektrodama	70
4.1.1. <i>Kinetika RIV na Zn elektrodi</i>	71
4.1.1.1 <i>Polarizaciona merenja</i>	71
4.1.1.2. <i>Teorijska razmatranja brzina elementarnih stupnjeva u zavisnosti od prenapetosti</i>	76
4.1.1.3. <i>Teorijska razmatranja stepena pokrivenosti adsorbovanim intermedijerima u zavisnosti od prenapetosti</i>	78
4.1.1.4. <i>Spektri impedancije za RIV na Zn</i>	80
4.1.2. <i>Kinetika RIV na Zn(Hg) elektrodi</i>	90
4.1.2.1 <i>Fazni dijagram Zn-Hg legure</i>	90
4.1.2.2. <i>Polarizaciona merenja</i>	91
4.2.2.3. <i>Spektri impedancije za RIV na Zn(Hg) elektrodi</i>	93

4.2. Kinetika RERG na Zn(Hg) elektrodi	100
4.2.1. Polarizaciona merenja	100
4.2.2. Iskorišćenje struje za RERG na Zn(Hg) elektrodi	102
4.2.3. Ispitivanja produkata RERG tečnom hromatografijom	107
4.2.4. Spektri impedancije za RERG na Zn(Hg) elektrodi	110
4.2.5. Mehanizam RERG na Zn(Hg) elektrodi	112
4.2.6. Teorijska razmatranja brzine elementarnih stupnjeva u zavisnosti od potencijala	114

4.3. Uređaj za elektrohemijsku redukciju glukoze	127
---	-----

5. ZAKLJUČAK	129
---------------------------	-----

6. LITERATURA	131
----------------------------	-----

1. UVOD

Reakcija hidrogenacije je jedna od najznačajnijih reakcija redukcije organskih jedinjenja. Najviše je izučavana u gasnoj fazi, a znatno manje u tečnoj fazi. Reakcija hidrogenacije u tečnoj fazi se može odvijati kao: *i)* katalitička hidrogenacija *ii)* direktna elektroredukcija i *iii)* elektrokatalitička hidrogenacija.

Katalitička hidrogenacija se obično odigrava na katalizatorima sa velikom površinom (Reni-nikal ili plemeniti metali) pri pritisku od 1 do 350 atm i na različitim temperaturama (od sobne do 400 °C). U toku tog procesa molekulski vodonik se disocijativno adsorbuje na površini katalizatora i potom redukuje adsorbovano organsko jedinjenje.

U reakciji elektrohemijske hidrogenacije organskih jedinjenja koja se odvija na atmosferskom pritisku i temperaturi, adsorbovani vodonik se stvara na površini katalizatora razelektrisanjem vodoničnog jona ili molekula vode. Tako nastali adsorbovani vodonik reaguje sa organskim molekulom (adsorbovanim ili iz rastvora) dajući proizvode hidrogenacije.

Postupkom direktne elektrohemijske redukcije (elektronacija – protonacija) na elektrodi dolazi do direktnog prelaza elektrona sa elektrode na reaktant. Ova reakcija se odigrava na metalima i legurama koje karakteriše visoka prenapetost za reakciju izdvajanja vodonika i niska površinska pokrivenost adsorbovanim vodonikom. Organsko jedinjenje reaguje sa elektronom sa elektrodne površine a potom sa protonom iz rastvora (nema adsorpcije i hemisorpcije). Ovaj tip reakcije (obično su reakcije u organskim rastvaračima) omogućava da se funkcionalne grupe siromašne elektronima (elektrofilne grupe) u reakciji sa elektronom transformišu u grupe sa viškom negativnog naelektrisanja (nukleofilne grupe) ili da se nukleofilne grupe transformišu u elektrofilne grupe uklanjanjem elektrona. U oba

slučaja moguće su reakcije polimerizacije (produženja lanca) ili reakcije ciklizacije (zatvaranja lanca).

Elektrokatalitička hidrogenacija ima nekoliko prednosti u odnosu na katalitičku hidrogenaciju. Prvo, disocijativna adsorpcija vodonika na katalizatoru se odigrava na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku i prevaziđeni su problemi vezani za fenomene transporta slabo rastvornog molekula vodonika ka katalizatoru. Uz to, adsorbovan vodonik se može kontrolisati pomoću potencijala (gustine struje). Drugo, katodni potencijal na kome se odigrava elektrokatalitička hidrogenacija, u nekim slučajevima, umanjuje ili sprečava adsorpciju otrova. Glavni nedostatak reakcije elektrohemijske hidrogenacije u poređenju sa hemijskom hidrogenacijom je razdvajanje reakcionih produkata od pomoćnog elektrolita.

Elektrohemijским putem, uz mnogo blaže reakcione uslove, moguće je industrijski sintetizovati dimer etil akrilat i dietil manolat, glukonsku kiselinu iz glukoze (proizvođač - "Sandoz"), kalcijumlaktobionat iz laktoze ("Sandoz"), aceton iz butanona ("BASF"), pinakol iz acetona ("BASF") propilen oksid iz propilena ("Shell"), etilenglikol iz formaldehida ("Electrossintesis Co."), sorbitol iz glukoze ("Hercules") itd.

U ovoj disertaciji je ispitivana reakcija elektrokatalitičke redukcije glukoze (REG) do šećernih alkohola – poliola (sorbitola i manitola). Da bi se ispitala kinetika elektrodukcije glukoze neophodno je upoznati se najpre sa kinetikom hemijskih reakcija u sistemu voda-glukoza pošto katodnoj redukciji glukoze predhodi brza homogena hemijska reakcija mutarotacije i znatno sporija homogena hemijska reakcija enolizacije i izomerizacije koje su zavisne od temperature i pH. Izučavanje kinetike elektrodukcije glukoze zahteva i izučavanje paralelne reakcije izdvajanja vodonika.

Da bi se definisao mehanizam REG u radu je prvo ispitana reakcija izdvajanja vodonika (RIV) koja se paralelno odigrava sa REG. Predložen je mehanizam RIV na cinku i amalgamu cinka koji se sastoji od tri konsektivna stupnja, a potom pri istim reakcionim uslovima uz dodatak glukoze i mehanizam REG. To su zapravo paralelne reakcije sa zajedničkim prvim elementarnim stupnjem elektrohemijske adsorpcije vodonika. Određeni su kinetički parametri za reakciju RIV i REG na osnovu kojih je potvrđen pretpostavljeni mehanizam.

Na osnovu dobijenih rezultata izrađen je uređaj za proizvodnju sorbitola elektrohemijском redukcijom glukoze.

2. TEORIJSKI DEO

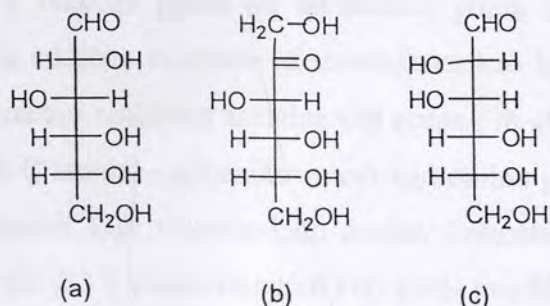
2.1. Ugljeni hidrati

Ugljeni hidrati predstavljaju veoma rasprostranjenu grupu prirodnih proizvoda koji zauzimaju značajno mesto u životnim ciklusima. Oni čine oko 80% mase suve supstance biljaka i oko 2% kod životinja. Najčešće se sreću u biljnom svetu kao energetske rezerve (na primer kao skrob) ili su gradivne materije kao celuloza [1,2].

Osnovna empirijska formula ugljenih hidrata je $C_nH_{2n}O_n$ ili $(C_n(H_2O)_n)$ iz koje se vidi da je broj atoma ugljenika isti kao i broj atoma kiseonika što navodi na zaključak da je za svaki ugljenikov atom vezan po jedan atom kiseonika.

2.1.1. Struktura i opšte osobine monosaharida

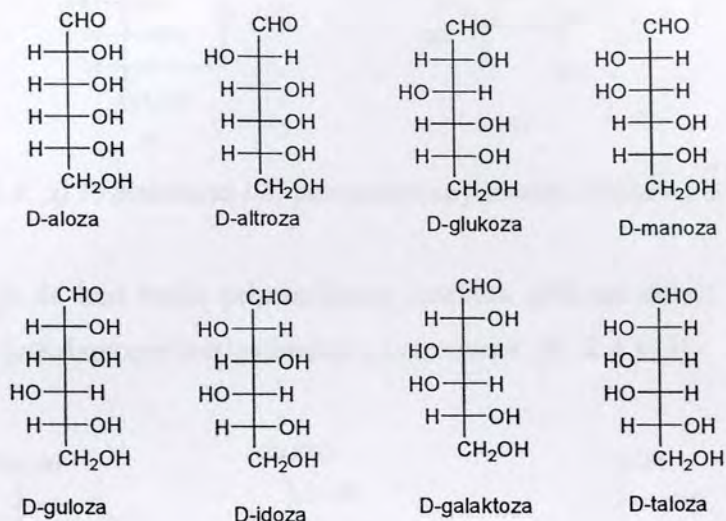
Monosaharidi se mogu definisati kao ugljeni hidrati koji se pod dejstvom razblaženih mineralnih kiselina ne mogu više hidrolizovati. Monosaharidi se prema karakteru karbonilne grupe dele na aldoze (poseduju aldehidnu grupu) i ketoze (poseduju keto grupu). Monosaharidi mogu da sadrže više alkoholnih grupa, najčešće do šest (Sl.2.1 i Sl.2.2), dok su sa više veoma retki. Aldoze i ketoze mogu da sadrže više asimetričnih C atoma, pa samim tim grade veći broj stereoisomera (na primer kada je ukupan broj C atoma jednak šest, broj stereoisomera aldoza je 16, a ketoza 8). S obzirom da imaju istu hemijsku a različitu strukturnu formulu uobičajeno je da se monosaharidi prikazuju projekcionim formulama (Sl. 2.1) [3].



Slika 2.1 Projekcione formule, a) D-glukoza, b) D-fruktoza, c) D-manoza



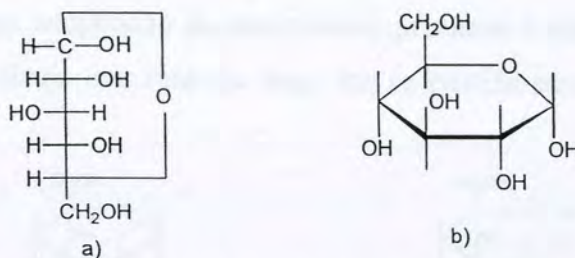
Na slici 2.2. date su sve aldoheksoze sa njihovim trivijalnim imenima.



Slika 2.2. Projekcione formule heksoza

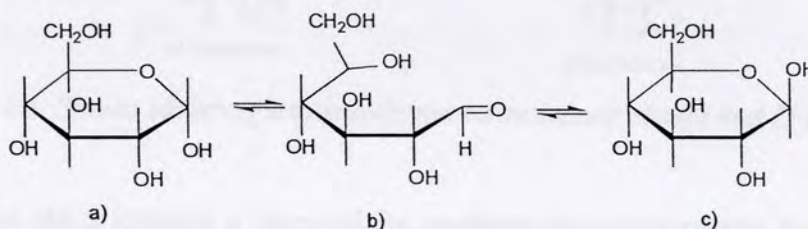
2.1.2. Ciklični oblici monosaharida i mutarotacija

Zapaženo je da se jedna OH grupa monosaharida glukoze specifično ponaša. Izostajanje reakcija monosaharida sa natrijumbisulfitom i fuksin-sumporastom kiselinom nije bilo u saglasnosti sa shvatanjem da su lanci molekula monosaharida otvorenog tipa [4]. Ukoliko se na glukozu deluje metanolom (3% rastvor HCl u metanolu) dolazi do uspostavljanja jedne metoksi grupe dok se ostale ponašaju kao slobodne grupe [5]. Ovaj reakcioni proizvod glukoze sa metoksi grupom nije pokazivao nikakva svojstva aldehida, a ovo ponašanje je posledica intramolekulske reakcije (reakcija alkoholnih grupa sa karbonilnom grupom na istom molekulu šećera), odnosno uspostavljanja ciklične strukture glukoze. Intramolekulska reakcija jedne od alkoholnih grupa sa karbonilnom grupom dovodi do uspostavljanja ciklične strukture sa kiseonikom kao hetero-atomom, pri čemu istovremeno nastaje i izuzetno reaktivna acetalna OH grupa (ili glikozidna OH grupa koja se nalazi na glikozidnom C atomu – ugljenikov atom karbonilne grupe koji stvara ciklične oblike šećera). Monosaharidi koji uspostavljaju ovakav šestočlani heterociklični sistem dobili su naziv *piranoze* (Sl. 2.3), a monosaharidi koji grade petočlani heterociklični sistem nazivaju se *furanoze* [4].



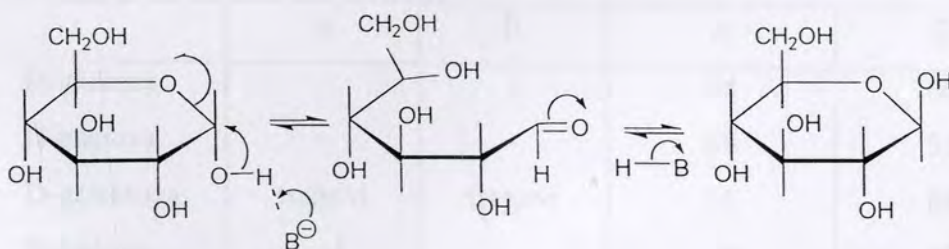
Slika 2.3. a) Projekciona i b) perspektivna formula D-gluko piranoze

Zapaženo je da kod sveže pripremljenog rastvora glukoze dolazi do brze promene ugla rotacije ravni polarizovane svetlosti usled *mutarotacije* (Sl. 2.4.) [5].



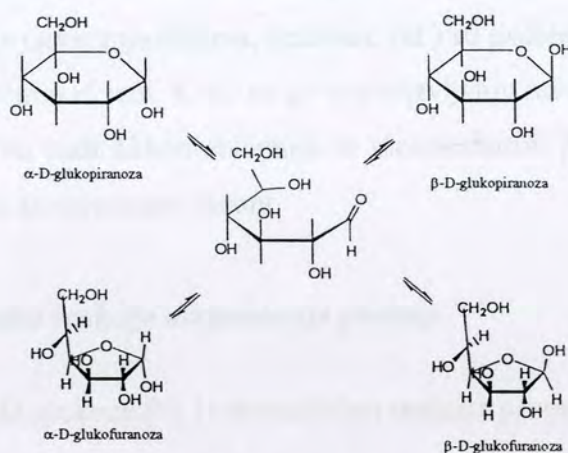
Slika 2.4. Ravnoteža α (a) i β (c) izomera glukoze preko okso oblika (b)

Posle nekoliko časova ugao rotacije postaje konstantan zbog uspostavljanja ravnoteže između α i β izomera glukoze nastalih u reakciji mutarotacije. Sveže pripremljen rastvor α glukoze, ima ugao skretanja 112° koji postepeno opada sve do vrednosti $52,5^{\circ}$, što predstavlja ugao skretanja u ravnotežnom stanju. Uspostavljanje ravnoteže se u običnim vodenim rastvorima ostvaruje za nekoliko časova, a ovaj proces se ubrzava dodatkom kiseline ili baza [6,7] (Sl. 2.5).



Slika 2.5. Uspostavljanje ravnoteže α i β glukoze u prisustvu katalizatora

U ovom slučaju neophodno je istovremeno prisustvo i kiseline i baze, jer njihova smeša energičnije katalizuje ovu reakciju nego što se postiže samom kiselinom ili samom bazom.



Slika 2.6. Shema složenog uspostavljanja ravnotežnog stanja kod D-glukoze

Pojedini oblici izomera u ravnotežnim smešama nisu ravnomerno zastupljeni. Za D-glukožu i čitav niz drugih monosaharida (Tabela 2.1) je utvrđeno da se u ravnotežnoj smeši kao glavne komponente nalaze α i β piranozni oblici, a u nekim slučajevima D-glukoza i ostali monosaharidi se pojavljuju u furanoznim oblicima kao što je prikazano na slici 2.6. Utvrđeno je da prevladuje onaj oblik kod koga je konfiguracija na anomernom C atomu suprotna od one na susednom C atomu [8].

Tabela 2.1 Sadržaj α i β izomera nekih monosaharida

Monosaharid	Sadržaj u mas. %			
	furanoza		piranoza	
	α	β	α	β
D-glukoza	-	-	34	66
D-manoza	-	-	68	32
D-galaktoza	tragovi	tragovi	31	69
D-ksiloza	-	-	35	65
D-arabinoza	3	3	58	42
D-liksoza	-	-	75	25

Monosaharidi ne pokazuju sve osobine kao karbonilna jedinjenja. Usled male koncentracije glukoze sa otvorenim nizom u vodenom rastvoru monosaharidi ne podležu onim reakcijama aldehida i ketona koje su izrazito reversne (npr reakcija sa NaHSO_3). Međutim, ostale reakcije (stvaranje oksima, ozazona, itd.) su posledica prisustva i tih malih količina oblika sa otvorenim nizom. Kako se pri uspostavljanju ravnotežnog stanja glukoza sa otvorenim nizom brzo troši nakon stvaranja to monosaharidi proreaguju kao da su se sastojali samo od oblika sa otvorenim nizom.

2.1.3. Kinetika reakcije mutarotacije glukoze

Mutarotacija α -D-glukoze [9], je reverzibilna reakcija prvog reda.



Brzina promene α -oblika u β -oblik data je jednačinom (2.2):

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_{\alpha}C_{\alpha} - k_{\beta}C_{\beta} \quad (2.2)$$

gde su k_{α} i k_{β} odgovarajuće konstante brzina reakcije, a C_{α} i C_{β} koncentracije α i β oblika. Integralni oblik zakona brzine ove reakcije, s obzirom da na početku nema β oblika je:

$$(k_{\alpha} + k_{\beta}) t = \ln \frac{k_{\alpha}C_{\alpha}^0 + x(k_{\alpha} + k_{\beta})k_{\beta}}{k_{\alpha} C_{\alpha}^0} \quad (2.3)$$

gde je C_{α}^0 - početna koncentracija α oblika a x reakciona promenljiva. Kada $t \rightarrow \infty$;

$x = x^e = \frac{k_{\alpha}C_{\alpha}^0}{k_{\alpha} + k_{\beta}}$ pa se integralni oblik može predstaviti jednačinom

$$\ln \frac{x^e}{x^e - x} = (k_{\alpha} + k_{\beta})t \quad (2.4)$$

Jednačina pokazuje da sistem teži ravnoteži prema zakonu brzine prvog reda.

Ako se promena koncentracije učesnika ove reakcije prati merenjem ugla rotacije to jednačina (2.4) dobija oblik:

$$(k_{\alpha} + k_{\beta}) t = \ln \frac{r_0}{r_1} \frac{r_{\infty}}{r_{\infty} - r_1} \quad (2.5)$$



gde je r_0 – ugao rotacije za $t=0$, r_∞ - ugao rotacije posle beskonačnog vremena i r_t – ugao rotacije u toku vremena t . Ugao rotacije može biti predstavljen kao izmerena veličina ili kao izračunata specifična veličina. Specifični ugao rotacije je:

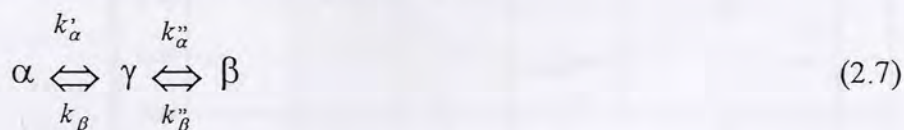
$$\text{Specifična rotacija} = r_m = \frac{r}{lc} \quad (2.6)$$

gde je r -izmerena vrednost ugla (u stepenima), l -dužina polarimetarske cevi u kojoj se nalazi rastvor (u decimetrima), c -koncentracija aktivne supstance. Za merenje ugla rotacije uobičajeno je da se koristi natrijumova D linija. Kao rastvarači koriste se voda i hloroform. Prema podacima iz literature [9] reakcija mutarotacije je prvog reda za sve ove šećere. Vrednost zbira $k_\alpha + k_\beta$ je identična za alfa i beta anomer kod svih šećera (Tabela 2.2) a energija aktivacije je u proseku 71 J mol^{-1} . Mutarotacija jednog broja šećera (pentoza, reboza) nije reakcija prvog reda.

Tabela 2.2. Konstanta brzine mutarotacije i aktivaciona energija nekih šećera

šećer	$k_\alpha + k_\beta (20^\circ\text{C})/\text{s}^{-1}$	$E_a (\text{J/mol})$	Sastav ravnoteznog rastvora, %	
			Polarimetrijski	Iz stepena oksidacije
α -D-glukoza	0.00632	71.96	α -36.2	37.4
β -D-glukoza	0.00625	71.96	β -63.8	62.6
α -D-manoza	0.0173	69.87	α -68.8	68.9
β -D-manoza	0.0178	71.55	β -31.32	31.1
α -D-liksoza	0.0568	64.0	α -76.0	79.7
β -D-liksoza	0.0591	65.69	β -24.0	20.3

Vizner (Wiesner)[10] i saradnici su pokazali da se mutarotacija D-glukoze odigrava preko aldehidnog oblika i da je moguće polarografskom metodom odrediti sve četiri konstante brzine ove reakcije kao i ravnotežnu koncentraciju slobodnog aldehidnog oblika γ , koji se jedino može elektrohemijski redukovati.



Konstante brzine kako je pokazano linearno zavisne od koncentracije fosfatnog pufera (u kome su vršena merenja) a nezavisne su od jonske jačine rastvora. Određene vrednosti konstanti brzine za $\text{pH}=7$ su iznosile:

$$k'_\alpha = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k''_\alpha = 69 \text{ s}^{-1}$$

$$k'_{\beta} = 1.77 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k''_{\beta} = 37 \text{ s}^{-1}$$

Ravnotežna koncentracija γ -oblika D-glukoze izračunata iz odgovarajućih konstanti brzine, bila je $0.0026 \pm 0.0002\%$ od ukupne koncentracije D-glukoze ($0.655 \text{ mol dm}^{-3}$). Pored promene brzine reakcije mutarotacije zbog promene pH, moguće je katalizovanje ove reakcije i od strane molekula vode. U tom slučaju konstanta brzine mutarotacije može se izraziti sledećom jednačinom [11].

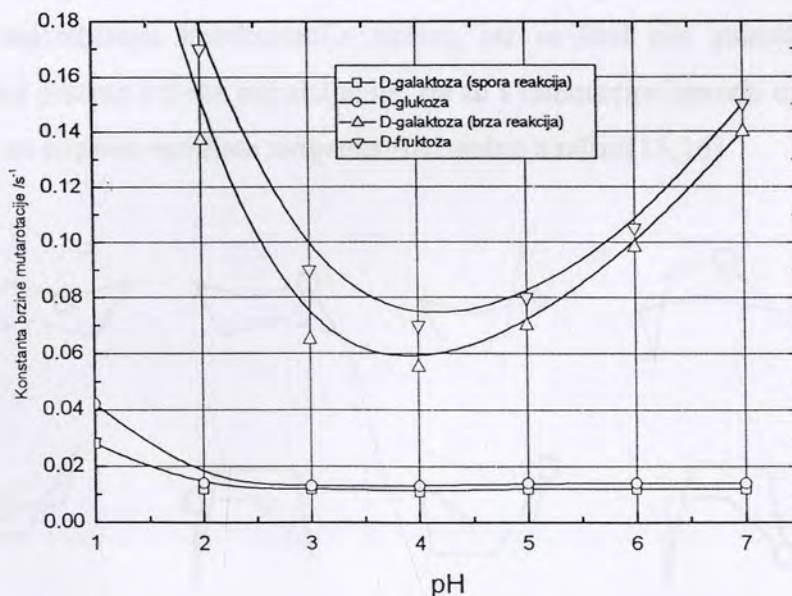
$$(k_{\alpha} + k_{\beta}) = A^* + B^*C(H_3O^+) + C^*C(OH^-) \quad (2.8)$$

gde su A^* , B^* i C^* konstante

Za glukozu na 20°C važi jednačina

$$(k_{\alpha} + k_{\beta}) = 0.0060 + 0.18C(H_3O^+) + 16.000C(OH^-) \quad (2.9)$$

Saglasno jednačini (2.9) mutarotacija glukoze je najsporija na $\text{pH}=4.61$. Kiselo bazni uticaj na mutarotaciju fruktoze i drugih šećera je mnogo više izražen nego kod glukoze, ali se minimalne vrednosti konstanti brzina mutarotacije fruktoze i glukoze dostižu pri bliskim pH vrednostima (Sl. 2.7). Iz vrednosti konstanti B^* i C^* se može zaključiti da hidroksilni jon ima znatno veći katalitički efekat od vodoničnog jona.



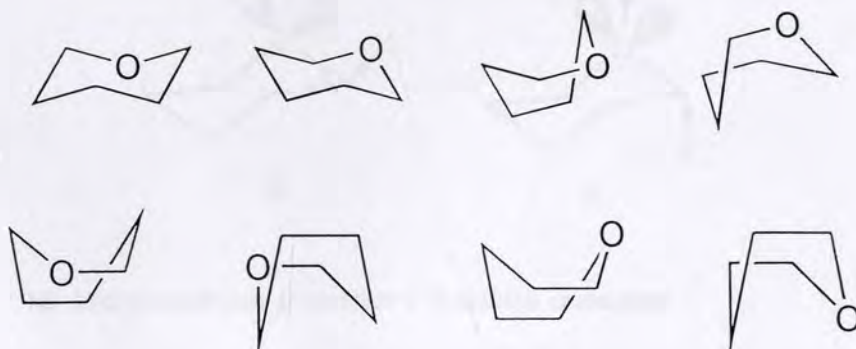
Slika 2.7 Uticaj pH na brzinu mutarotacije šećera

Sa Sl. 2.7 na kojoj je prikazana zavisnost konstante brzine mutarotacije D-glukoze od pH[12] se vidi da u slučaju glukoze i galaktoze (spora reakcija), u oblasti pH=2 do pH=7, postoji dug horizontalan deo i deo sa nagibom ispod pH=2. Konstante brzina mutarotacije za D-fruktoze i D-galaktoze (piranoza - furanoza interkonverzija), imaju minimum za $\text{pH} \approx 4$ [12].

Cantor[13] je polarografskim merenjima dobio vrednosti za granične struje (npr za glukozu, galaktozu, ksilozu) koje pokazuju neuobičajeno izraženu zavisnost od temperature i pH rastvora, što je objasnio konceptom kinetičke kontrole. Ciklični poluacetalni oblici aldoza (nastaju intramolekulskom reakcijom) ne podležu redukciji, ali se nalaze u ravnoteži sa reduktibilnim γ -oblikom, preko veoma brze hemijske reakcije. Ukoliko je koncentracija cikličnog poluacetalnog oblika aldoze ista na elektrodi kao i u masi rastvora (što se odnosi i na γ -oblik), ne može se očekivati difuziona kontrola redukcije γ -oblika. Ravnoteža između piranoznih anomera (izomeri α -i- β -glukoze, koji se razlikuju samo po konfiguraciji na prvom C-atomu nazivaju se glikozidni ili anomerni C-atom) D-glukoze se uspostavlja za samo 4 sata[14].

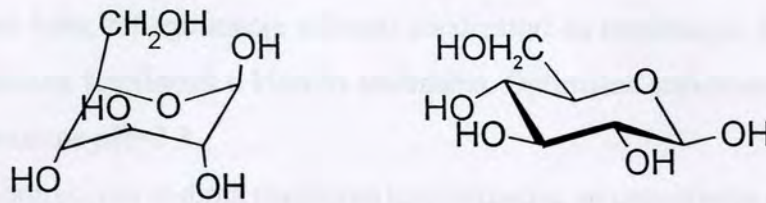
2.1.4. Konformacija monosaharida

Piranoze mogu da se pojave u dva osnovna konformaciona oblika stolice i šest oblika kade (Sl. 2.8) zahvaljujući prisustvu kiseonika u šestočlanom prstenu. Kod cikloheksana je najstabilnija konformacija stolice, jer se kod nje atomske grupe na pojedinim atomima prstena nalaze najudaljenije, pa su i interakcije između njih najmanje, što je i potvrđeno na osnovu rezultata rengenostukturalne analize[15,16].



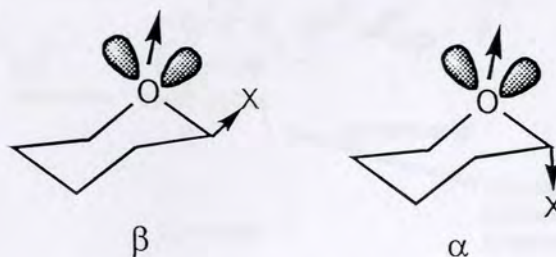
Slika 2.8. Konformacioni oblici piranoza

Kod oblika stolice su moguće razne konformacije (Sl. 2.9), pri čemu je najstabilnija ona kod koje se veći broj velikih grupa (OH grupe) nalazi u najudaljenijem ekvatorijalnom položaju. Usled toga je i β -glukoza kod koje se četiri OH-grupe nalaze u ekvatorijalnim položajima, nešto stabilnija od α -glukoze kod koje se svega tri OH-grupe nalaze u ovom položaju.



Slika 2.9. Konformacioni oblici stolice D-glukopiranoze

Najstabilnija konformacija stolice se postiže kada supstituent najveće zapremine (CH_2OH) zauzima ekvatorijalni položaj. Suprotno očekivanju, zapaženo je da u smeši α i β -metil-glukopiranozida preovlađuje α -oblik kod koga se metoksi grupa nalazi u aksijalnom položaju iako je u smeši α i β -metil-glukopiranoze dominantan β -oblik sa OH grupom u ekvatorijalnom položaju. Ovo se objašnjava međusobnim odbijanjem dipola na atomu kiseonika koji se nalazi u prstenu i dipola kiseonika na anomernom C atomu (Sl. 2.10). Međusobno odbijanje dipola je jače za ekvatorijalni anomer, kad su dipoli paralelni, nego u slučaju aksijalnog anomera [17, 18].

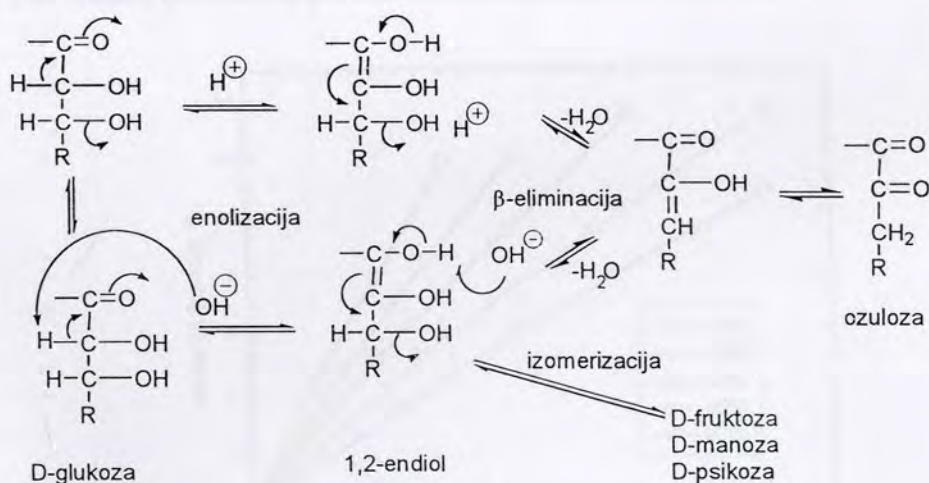


Slika 2.10. Manje stabilan β anomer i stabilniji α anomer

2.1.5. Kinetika reakcije izomerizacije glukoze

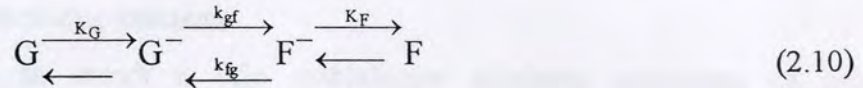
U blago kiselim ili blago alkalnim vodenim rastvorima šećeri imaju sklonost ka reakciji mutarotacije. U koncentrovanijim rastvorima kiselina ili baza prisutna je reakcija enolizacije sa izomerizacijom koja može da se odigrava na α -C atomu šećera ili enolizacija sa dehidratacijom koja se odigrava na β -C atomu (β -eliminacija) (Sl. 2.11). Endiolni oblici monosaharida mogu da nastanu i u baznoj i u kiseloj sredini i veoma su reaktivni. Kiseline su, za razliku od baza, mnogo manje efikasni katalizatori za enolizaciju šećera tako da oni pokazuju maksimum stabilnosti u kiselim sredinama. Optimalna stabilnost D-glukoze je na pH=4 a D-fruktoze na pH=3.3

Transformacijom endiola reakcijom izomerizacije, se uspostavlja ravnoteža između epimernih aldoza (glukoza) i ketoza (fruktoza, manoz, psikoza). Reakcija dehidratacije endiola (β -eliminacija) se može odigrati u kiseloj i baznoj sredini. U kiseloj sredini se odigrava brže i spor stupanj je reakcija enolizacije. U alkalnoj sredini situacija je obrnuta. enolizacija je brza a β -eliminacija je spora. Dobijeni proizvod dehidratacije endiola (3-dezoksi – ozuloze) se može dalje transformisati na različite načine u kiseloj sredini, na primer, mogu se ozuloze dehidratovati i nagraditi furanski ciklični prsten (5-oksimetil-furfurol) koji se transformiše do levulonske kiseline [19-22].



Slika 2.11 Reakcija enolizacije i β -eliminacije monosaharida u kiseljoj i baznoj sredini

Reakcioni put izomerizacije glukoze[23] ide preko stvaranja disosovanog molekula glukoze, dva enolna jona, disosovanog molekula fruktoze do stvaranja molekula fruktoze. Iz enolnih oblika mogu ići reakcije ka izomerima (fruktoza i manozu) ili ka degradaciji lanca. Dobra aproksimacija reakcije izomerizacije ka fruktozi se može predstaviti sledećom jednačinom.

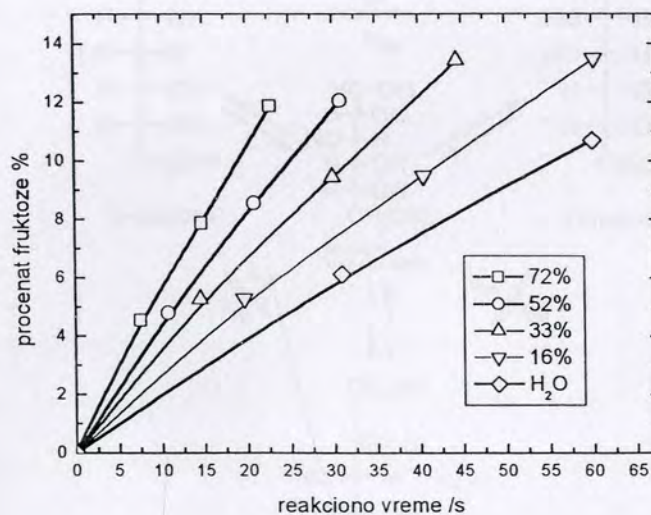


Kada je početna koncentracija fruktoze nula, konstanta brzine izomerizacije D-glukoze do D-fruktoze (k_{gf}) posle malog reakcionog vremena može biti izračunata iz sledeće jednačine:

$$\frac{dC_{F_{tot}}}{dt} - k_{gf}C_{G^-} = k_{fg} \frac{K_G C_{OH^-}}{1 + K_G C_{OH^-}} C_{G_{tot}} \quad (2.11)$$

gde je G, F –glukoza, fruktoza sa otvorenim lancem, G^- , F^- - anjon glukoze, fruktoze, K_G i K_F – konstanta jonizacije glukoze i fruktoze.

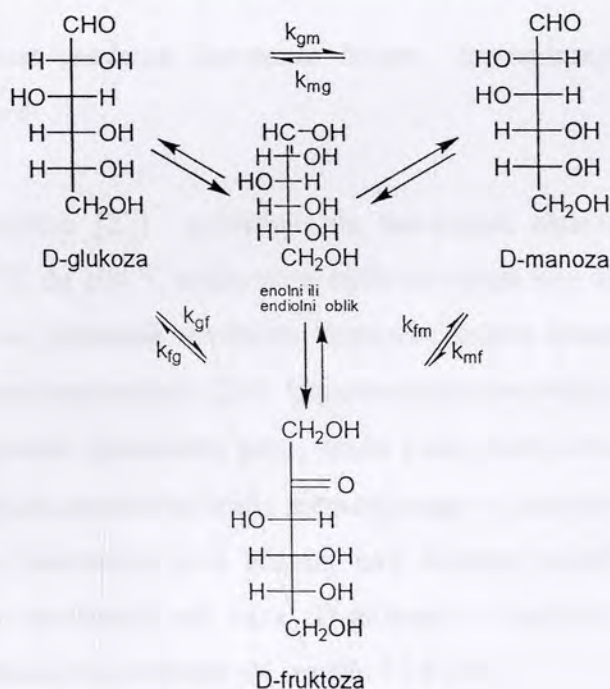
Dobijanje D-fruktoze reakcijom izomerizacije iz D-glukoze na 60°C u toku vremena (Sl. 2.12.) se znatno ubrzava sa porastom koncentracije etil alkohola u rastvoru.



Slika 2.12. Dobijanje D-fruktoze iz D-glukoze reakcijom izomerizacije u 0.1M NaOH na 60°C pri različitim koncentracijama etil alkohola

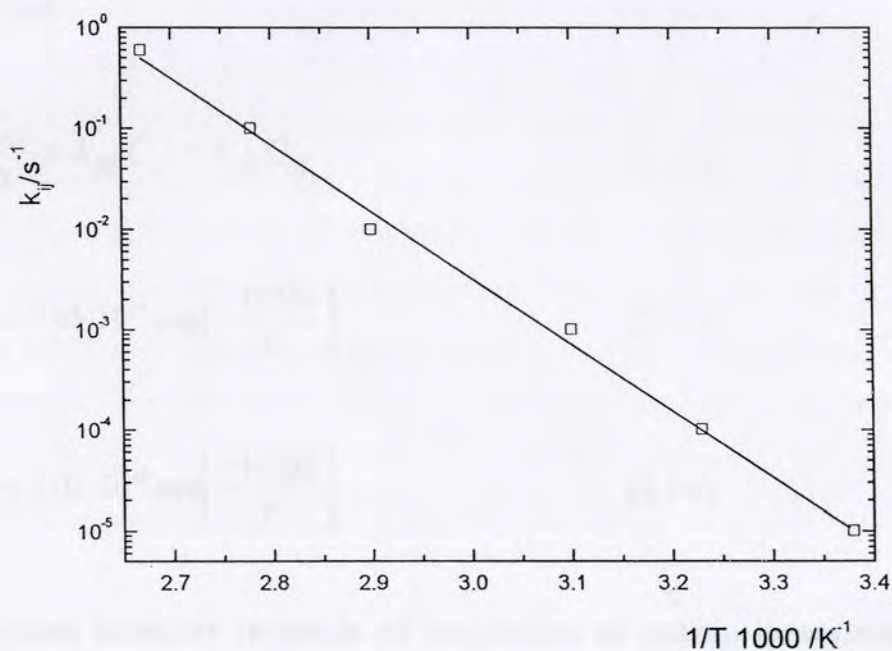
Uticaj vremena reakcije izomerizacije na dobijanje izomera fruktoze i manoze pokazuje primer iz literature [24]. Ukoliko se 50 mg D-glukoze tretira sa 2.5 mas. % H_2SO_4 i održava na temperaturi od $120\text{ }^\circ\text{C}$ u toku reakcionog vremena od 1h dobiće se 4.7 μg manoze i 0.6 μg fruktoze. Posle reakcionog vremena od 10 h dobija se 43.8 μg manoze i 0.8 μg fruktoze. Koncentracija manoze se značajno menja dok je koncentracija fruktoze skoro konstantna u toku reakcionog vremena.

Izomerizacija se izvodi u vrlo razblaženim alkalnim rastvorima na sobnoj temperaturi. Prisustvo baza dovodi do izomerizacije na redukcionoj strani molekula pa čak i do degradacije molekula u molekule sa manjim brojem C atoma. Proizvod reakcije zavisi od vrste hidroksida kojim se deluje na glukozu. Ukoliko se glukozu tretira sa NaOH proizvod reakcije izomerizacije je praktično samo fruktoza. Ukoliko se pak glukozu tretira 24 sata na sobnoj temperaturi sa $Ca(OH)_2$ ili $Pb(OH)_2$ dobija se samo manozu. Ako se D-glukoza tretira sa zasićenim rastvorom krečne vode $Ca(OH)_2$ na $35\text{ }^\circ\text{C}$ u roku od deset dana dobiće se smeša sastava: 63.5 mas % D-glukoze, 31% mas fruktoze i 2.5 mas % manoze[25]. Veliki porast koncentracije fruktoze u ravnotežnoj smeši glukozu – fruktoza, nastaje u prisustvu kalijum ili natrijum aluminata kada koncentracija D-fruktoze može doseći i 70 mas %. Ako se D-glukoza ostavi da stoji nekoliko dana u slabo alkalnoj sredini (0.04% NaOH) daje smešu sastava: 30 mas % D-fruktoze, 1 mas % D-manoze, 66 mas % nepromenjene D-



Slika 2.13. Reakcije D-glukoze u slabo alkalnoj sredini

glukoze kao 1/3 mas % nekih drugih proizvoda. Pod istim uslovima 1 D fruktoza i D manoza daju istu smešu, zbog istovremene izomerizacije i epimerizacije preko zajedničkog endiolnog oblika [26] (Sl. 2.13.). Sastav produkata izomerizacije zavisi od katjona baze (jednovalentnih ili dvovalentnih). Na nižim temperaturama njihov uticaj je znatan dok se na višim (preko 35 °C) gubi.



Slika 2.14. Zavisnost vrednosti konstante brzine izomerizacije od recipročne vrednosti temperature

Eksperimentalni rezultati [27] potvrđuju da homogena alkalna izomerizacija u opsegu temperatura od 20 °C do 104 °C može da se opiše modelom koji uzima u obzir uticaj OH⁻ jona. Na Sl. 2.14 su prikazane vrednosti konstante brzine izomerizacije, k_{ij} , kao funkcija recipročne vrednosti temperature [29]. Uspostavljanje ravnoteže između epimernih aldoza i ketoza, koja odgovara epimernom paru, zavisi i od uslova izvođenja reakcije. U prisustvu alkalija ravnoteža se uspostavlja brže i potpunije nego u prisustvu kiselina, a u oba slučaja nastajanje endiola predstavlja prvi stupanj ove složene transformacije. Kiseline slabije katalizuju reakciju enolizacije od baza. D-glukoza i D-fruktoza i drugi šećeri pokazuju maksimalnu stabilnost za vrednosti pH između 3 i 4 [28]

Kinetički model primenjen za izračunavanje konstante brzine izomerizacije ne uzima u obzir različite konformacije molekula koje mogu da se jave kod šećera. Pretpostavljeno je da pri ovim eksperimentalnim uslovima konformacije α/β piranoze i α/β furanoze su u ravnoteži, tako da dobijene konstante potiču samo od reakcije izomerizacije. Na osnovu rezultata sa Sl. 2.14. je izračunata prividna energija aktivacije reakcije izomerizacije glukoze u fruktozu i nađeno je da iznosi 121 kJ mol^{-1}

Brzina reakcije izomerizacije glukoza-fruktoza može se prikazati sledećom jednačinom[30]:

$$\frac{dC_G}{dt} = k_{gf}C_f - k_{fg}C_g \quad (2.12.)$$

gde su

$$k_{gf} = 2.05 \cdot 10^{14} \exp\left[\frac{-13210}{T}\right] \quad (2.13)$$

$$k_{fg} = 5.02 \cdot 10^{15} \exp\left[\frac{-14230}{T}\right] \quad (2.14)$$

Zavisnost konstante ravnoteže od temperature za reakciju izomerizacije glukoza-fruktoza data je jednačinom:

$$K_e = \frac{C_f}{C_g} = 24.52 \exp\left[\frac{-1022}{T}\right] \quad (2.15)$$

Vrednosti konstanti ravnoteže za reakciju izomerizacije glukoza – fruktoza za različite vrednosti pH i temperature date su u tabeli 2.3 [31]

Tabela 2.3. Vrednosti konstanti ravnoteže reakcije izomerizacije glukoza-fruktoza

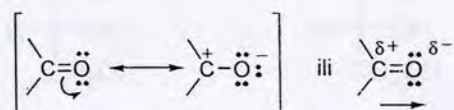
$T/^\circ\text{C}$	pH	$C_0/\text{mol dm}^{-3}$	K_e	literatura
30	7.0	0.7	0.838	31
60	8.2	1.0	0.763	31

Reakciju izomerizacije mogu da katalizuju u većoj ili manjoj meri i enzimi [32].

2.1.6. *Reaktivnost monosaharida*

Monosaharidi su jedinjenja bogata funkcionalnim grupama. Na reaktivnost monosaharida utiču kako pojedine funkcionalne grupe, tako i njihov međusobni uticaj i njihov prostorni raspored. U prisustvu kiselina ili baza monosaharidi pokazuju veliku reaktivnost i pri tom može doći do promene na molekulu i promene veličine molekula. Da bi se sagledala ukupna reaktivnost monosaharida neophodno je da se razmotre reakcione mogućnosti pojedinih funkcionalnih grupa.

Ugljenik i kiseonik karbonilne grupe su sp^2 -hibridizovani. Stoga se oni nalaze u istoj ravni kao i druge dve grupe na ugljeniku, sa uglovima veza od približno 120° . Dve p-orbitale, (jedna na ugljeniku a druga na kiseoniku) su normalne na skelet molekula i grade π -vezu. S obzirom da je kiseonik elektronegativniji od ugljenika π -oblak je pomeren ka kiseoniku, a C=O veza polarizovana, sa delimično pozitivnim naelektrisanjem na ugljeniku i istom količinom negativnog naelektrisanja na kiseoniku. Na ovaj način ugljenik postaje elektrofilni a kiseonik nukleofilni centar u molekulu. Ovakva polarizacija se može predstaviti polarnom rezonantnom strukturom (Sl. 2.15.)[33].



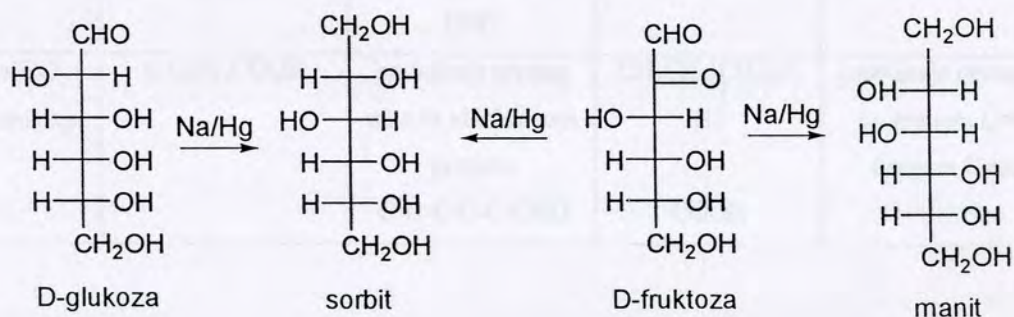
Slika 2.15. Rezonantne strukture karbonilne grupe

Ovaj deo molekula je u ravni pa je moguć nesmetan prilaz reaktanta s jedne ili druge strane ravni. Zbog toga je ova karbonilna grupa sa polarizovanom vezom vrlo reaktivna. Karbonilni C atom najčešće reaguje sa jedinjenjima koja su bogata elektronima kao što su baze.

Glikozidni C atom je reaktivno mesto u molekulu monosaharida [34]. Na ovom C atomu dolazi do reakcija dehidrogenovanja i hidrolize, kao i uspostavljanja glikozida raznih vrsta (acil derivata, unutrašnjih acetala). Ukoliko je glikozidni C atom blokiran uspostavljanjem nekih novih veza, sistem će u celini pokazivati znatno veću stabilnost, što se može videti na osnovu izostajanja reakcija u baznoj sredini, iako su slobodni saharidi u ovoj sredini veoma reaktivni. U tom slučaju doći će do izražaja reaktivnost ostalih

funkcionalnih grupa koja nije beznačajna. Molekul je u celini znatno reaktivniji ako su karbonilna grupa ili OH grupa na glikozidnom C atomu slobodne. Po svom karakteru hidroksilna grupa na glikozidnom C atomu (glikozidna OH grupa) je poluacetalna pošto je nastala intramolekulskom reakcijom alkoholne OH grupe sa C atomima 4,5, ili 6 i aldehidne grupe kod aldoza, odnosno keto grupe kod ketoza. Ova OH grupa se po svom hemijskom ponašanju znatno razlikuje od ostalih alkoholnih grupa prisutnih u molekulu monosaharida. Reakciona specifičnost ove grupe je u tome što veoma lako može da se izvede nukleofilna supstitucija ove grupe. Kiseonik iz prstena svojim induktivnim efektom samo pomaže uspostavljanju prelaznog stanja za nukleofilnu supstituciju.

Alkoholne grupe monosaharida su reaktivnije od OH grupa običnih alkohola, što je rezultat njihove veće kiselosti. Alkoholne grupe monosaharida grade alkoholate u reakciji sa hidroksidima zemnoalkalnih metala, a ne samo sa alkalnim hidroksidima kao obični alkoholi. Takođe se lakše alkiluju i aciluju od običnih alkohola. Na Sl. 2.16. data je shema redukcije, a u tabeli 2.4. pregled mogućih reakcija D-glukoze i D-fruktoze.



Slika 2.16. Shema redukcije D-glukoze i D-fruktoze

Tabela 2.4. Shematski pregled reakcija D-glukoze i D-fruktoze

Reaktant	D-glukoza		D-fruktoza	
	Proizvod	Zaključak izveden na osnovu rezultata	Proizvod	Zaključak izveden na osnovu rezultata
H ₂ NOH	oksim	prisustvo	oksim	prisustvo
H ₂ NNHC ₆ H ₅	fenilhidrazon	C=O	fenilhidrazon	C=O
HCN	cijanhidrin	grupe	cijanhidrin	grupe
Feling-ov reagens	oksidacioni proizvodi (pozitivan)	prisustvo CHO	oksidacioni proizvodi (pozitivan)	prisustvo CHO
Tollens-ov reagens	oksidacioni proizvodi (pozitivan)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}^{\alpha} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$ grupe ili	oksidacioni proizvodi (pozitivan)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}^{\alpha} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$ grupe ili
(CH ₃ CO) ₂ O	C ₆ H ₇ O(OCOCH ₃) ₅	prisustvo 5 OH grupa	C ₆ H ₇ O(OCOCH ₃) ₅	prisustvo 5 OH grupa
Na/Hg	heksit	postojanje ravnog niza C-C-C-C-C	heksit	postojanje ravnog niza C-C-C-C-C
Br ₂ +H ₂ O	(C ₅ H ₁₁ O ₅)COOH	prisustvo grupe -CHO	negativan	prisustvo grupe -CHO
HCN→H ₂ O→HJ redukcija	n-C ₆ H ₁₃ COOH	postojanje ravnog niza sa aldehidnom grupom C-C-C-C-C-CHO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_5(\text{CH}_2)_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	postojanje ravnog niza sa grupom C=O na drugom C atomu

2.1.7 Uticaj kiselina na monosaharide

Delovanje kiselina na monosaharide može dovesti do niza promena, a najčešće su to izomerizacija i epimerizacija. Pod dejstvom razblaženih kiselina u anhidrovanim alkoholima nastaju glikozidi (Sl. 2.17). U razblaženim vodenim rastvorima kiselina uspostavlja se ravnoteža između aldoheksoza i 1,6-anhidrošćera (dolazi do intramolekulske dehidratacije). Pri dejstvu vrućeg razblaženog rastvora kiseline na aldoze može doći do nastajanja oligosaharida. Vrele, umereno koncentrovane kiseline (pr 12 mas. % HCl) prevode pentoze u furfural, a aldoheksoze u 5-hidroksimetilfurfural[36].



Slika 2.17 Nastajanje glikozida dejstvom kiselina na monosaharide

2.1.8. Dejstvo alkalija na monosaharide

Naročito izražena reaktivnost monosaharida zapažena je u reakciji sa alkalijama.

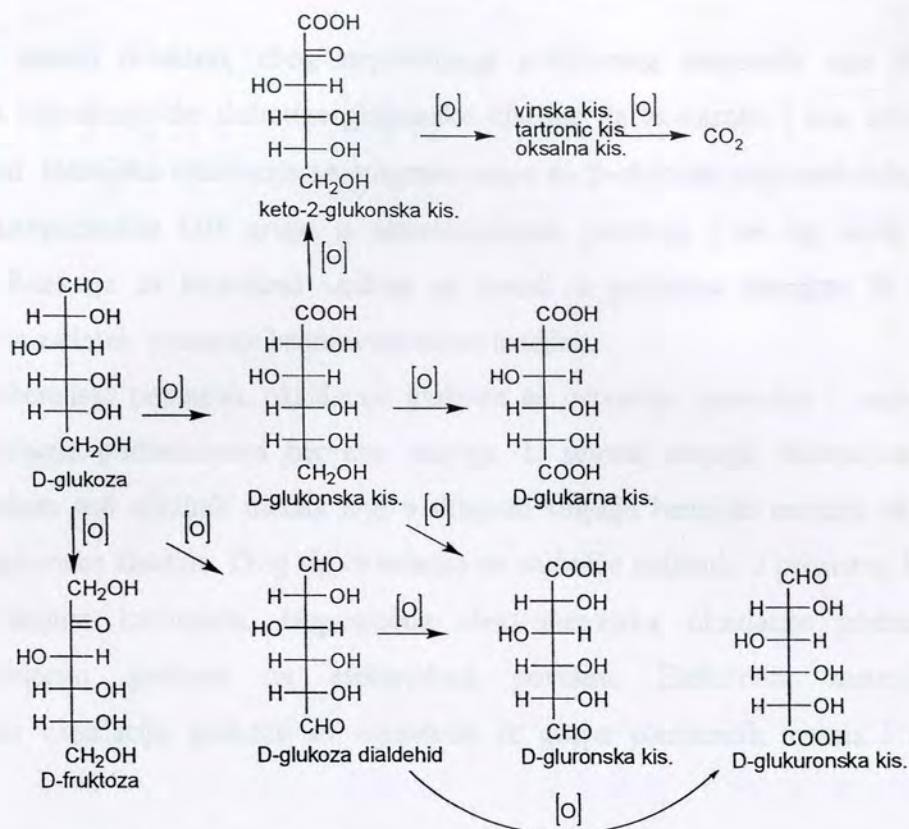
U jako baznoj sredini monosaharidi prelaze u kompleksnu smešu raznih proizvoda. U slučaju dejstva jakih alkalija na monosaharide može doći do promene veličine molekula odnosno razaranja skeleta molekula i stvaranja molekula sa manjim brojem C atoma. Dejstvom alkalija na heksoze nastaje smeša C₃ fragmenata. D- i L-glicerinaldehida i dioksiacetona. Na ovaj način nastali C₃ fragmenti međusobno uspostavljaju ravnotežu preko odgovarajućeg endiol oblika. Zahvaljujući reaktivnosti fragmenata, transformacije mogu da se nastave i da nastane stabilan produkt kao što je mlečna kiselina.

Postoji mogućnost da se kod heksoza odigrava i nesimetrična razgradnja, tako da mogu da nastanu fragmenti C₁ i C₅, kao i C₂ i C₄, ali se ovakvi slučajevi odigravaju znatno ređe, jer se razgradnja heksoza odigrava najčešće uz nastajanje C₃ fragmenata[36].

Uticaj slabo alkalnih rastvora na izomerizaciju i mutarotaciju glukoze je prikazan u predhodnom delu.

2.1.9. Reakcije oksidacije monosaharida

Oksidacijom monosaharida može da nastane veći broj proizvoda[35]. Oksidacija može da se izvede tako da dođe do potpune razgradnje skeleta monosaharida, i da se kao proizvod dobiju ugljen-dioksid i voda. Od praktičnog značaja su reakcije oksidacije koje dovode do transformacije monosaharida pri kojima ne dolazi do narušavanja njihovog skeleta. Oksidacija D-glukoze se odigrava prvo na aldehydnoj, zatim na primarnoj alkoholnoj i konačno na jednoj i na drugoj funkcionalnoj grupi (Sl. 2.18). Polazeći od D-glukoze i izvođenjem kontrolisanih reakcija oksidacije mogu da nastanu tri kiseline i to: D-glukonska, D-glukuronska i D-glukarna kiselina[36].

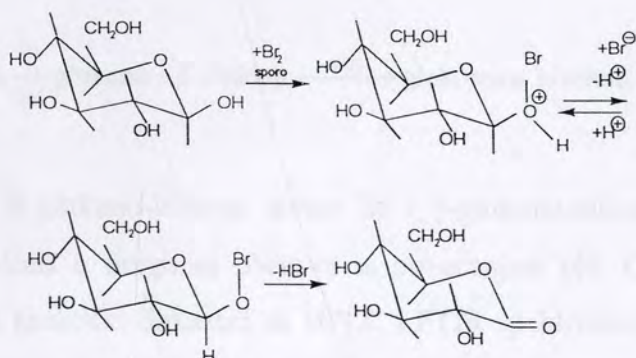


Slika 2.18. Stupnjevi oksidacije D-glukoze

Reakcija oksidacije glukoze se može ostvariti hemijskim i elektrohemijskim putem.

Hemijska oksidacija nastaje dejstvom blagih oksidacionih sredstava (bromna voda) na glukoze pri čemu dolazi do reakcije oksidacije na glikozidnom C atomu i nastajanja glukonske kiseline. Oksidacijom monosaharida nastaju aldonske kiseline čija se imena izvode na osnovu monosaharida iz kojih nastaju (npr gluk-onska, man-onska, galakt-onska.).

Pri samoj oksidaciji glukoze nastaju prvo δ -laktoni prema shemi datoj na Sl. 2.19[37]



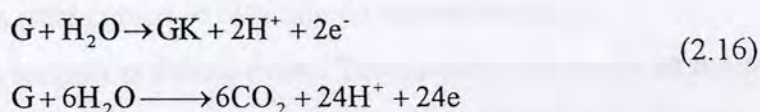
Slika 2.19 Oksidacija β -D-glukoze u δ -lakton D-glukonske kiseline

Ovako nastali δ -lakton, zbog nepovoljnog prostornog rasporeda nije dovoljno stabilan i lako hidrolizuje do slobodne glukonske kiseline da bi kasnije i ona uspostavila stabilni γ lakton. Hemijska oksidacija se odigrava samo na β -oblicima monosaharida, što se objašnjava pristupačnošću OH grupe u ekvatorijalnom položaju i na taj način većom reaktivnošću. Reakcija sa bromnom vodom se izvodi u prisustvu kalcijum ili barijum karbonata, čiji je zadatak vezivanje bromovodonične kiseline.

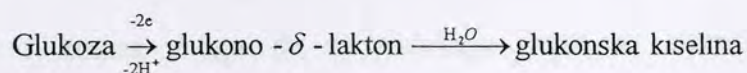
Elektrohemijski postupak oksidacije glukoze se ostvaruje posredno i neposredno. Posredna oksidacija podrazumeva bar dva stupnja. U prvom stupnju elektrohemijski se oksiduju određene soli alkalnih metala koji u drugom stupnju hemijski reaguju oksidujući glukozu do glukonske kiseline. Ovaj tip oksidacije se najčešće realizuje u prisustvu kalcijum bromida i kalcijum karbonata. Neposredna elektrohemijska oksidacija podrazumeva direktnu oksidaciju glukoze na elektrodoj površini. Elektrodni materijali za elektrohemijsku oksidaciju glukoze su uglavnom iz grupe plemenitih metala i njihovih legura.

Postoje pokušaji objašnjenja mehanizma oksidacije i na neplemenitim materijalima kako u alkalnoj [38] tako i u kiselj i neutralnoj sredini [39,40].

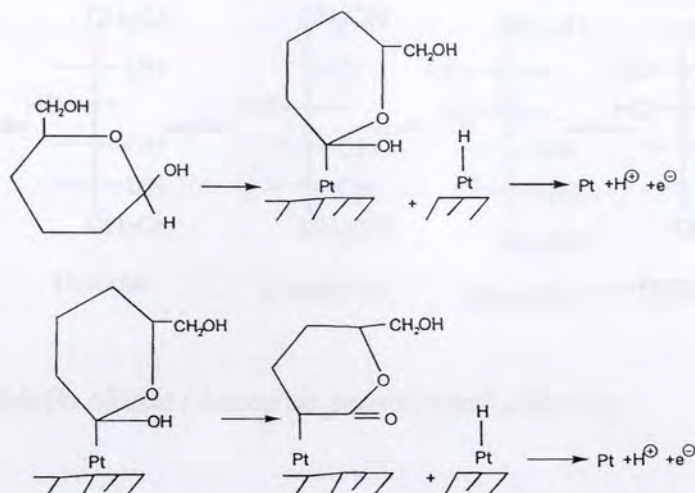
Ukupna elektrohemijska reakcija oksidacije D-glukoze na platini može se predstaviti sledećim reakcijama [41]:



Kada se oksidacija glukoze odigrava na platini modifikovanoj WO_3 u 0.5 M sumpornoj kiselini, pretpostavlja se da se oksidacija D-glukoze odigrava u dva stupnja.

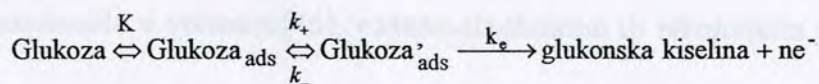


Pored stvaranja δ -glukono-laktone stvara se i γ -glukono-lakton. Interkonverzija jedne forme glukonolaktone u drugu se ubrzava sa povećanjem pH. Ovi međuproizvodi oksidacije D-glukoze su analitički dokazani sa HPLC i FTIR spektroskopijom. Mehanizam nastajanja δ -glukono-laktone na platini je dat na Sl.2.20 [42].



Slika 2.20. Mehanizam nastajanja δ -glukono-laktona redukcijom glukoze na platinskoj elektrodi

Pored ovog mehanizma predložen je i mehanizam u kome se kao međuproizvod pojavljuje i endiolni oblik D-glukoze ($\text{Glukoza}_{\text{ads}}^{\prime}$) na glatkoj platini u 1M sumpornoj kiselini[43]:



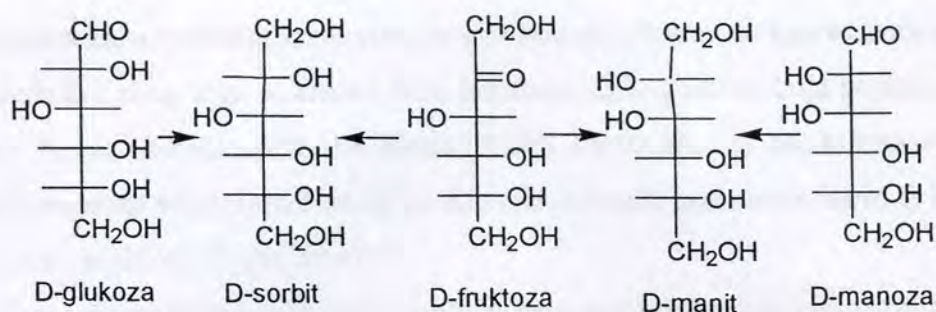
Ciklični acetalni, estri i ketoni (aceton) vrše selektivnu zaštitu alkoholnih funkcionalnih grupa a ostale grupe se oksiduju do karbonilne grupe.

Monosaharidi reaguju sa Feling-ovim i Tolens-ovim rastvorom uz formiranje smeše kompleksnih oksidacionih proizvoda pri čemu se izdvaja talog Cu_2O , odnosno Ag , što se i koristi kao reakcija za određivanje šećera.

2.1.10. Reakcije redukcije monosaharida

Aldoze i ketoze mogu da se redukuju dejstvom atomskog vodonika do odgovarajućih polivalentnih alkohola. Redukcijom aldoha nastaje samo jedan, dok ketoze daju dva polivalentna alkohola. Tako na primer redukcijom D-fruktoze nastaju D-sorbit i D-manit, redukcijom D-glukoze D-sorbit, a redukcijom D-manoze nastaje D-manit (Sl. 2.21.)

Redukcija monosaharida se izvodi u vodenim rastvorima ili u smešama vode i nekog pogodnog organskog rastvarača (alkohol, tetrahidrofuran), tako da postoji mogućnost uspostavljanja ravnotežnih stanja između njihovih cikličnih i acikličnih oblika.



Slika 2.21 Redukcija aldoza i ketoza do polivalentnih alkohola

Preparativno se redukcija najčešće izvodi dejstvom alkalnih hidrida bora u vodenim rastvorima ili smešama vode sa alkoholom pri pH = 10-10.5 Redukcijom koja se izvodi pod ovim uslovima ostvaruju se prinosi od oko 90%. Konstatovano je da se ketoze redukuju znatno sporije od aldoza. Za redukciju fruktoze je potrebno 4 sata, a glukoze 1 sat. Ova pojava se objašnjava[44,45] prostornom zaklonjenošću karbonilne grupe kod fruktoza, dok je kod glukoza karbonilna grupa znatno pristupačnija.

Reakcija redukcije monosaharida može da se ostvari delovanjem natrijum amalgama na monosaharide u vodenim[46], vodeno-alkoholnim ili alkoholnim rastvorima u alkalnoj sredini.

Redukcija glukoze se može ostvariti upotrebom Reni-nikla kao katalizatora u prisustvu kalcijum hidroksida na pH 9 do 9.5 Manitol se takođe može dobiti redukcijom vodenog rastvora fruktoze u prisustvu Reni-nikal katalizatora i dodatka mlevenog magnezijuma koji se dodaje za neutralizaciju organskih kiselina koje se dobijaju kao sporedni proizvod reakcije redukcije[17].

Reakcija redukcije monosaharida (D-glukoze) može da se ostvari i elektrohemijski na živinoj katodi što se i primenjuje u industrijskoj proizvodnji sorbitola[17]. Proizvodi elektrohemijske redukcije su, pored glavnog proizvoda sorbitola i 2-dezoksi-D-sorbitol, D-manitol, L-sorbitol, alit, 1-dezoksi-D-manitol. Pojava sporednih proizvoda je posledica odigravanja reakcija izomerizacije koje se odigravaju u baznoj sredini. U proizvodima redukcije se uvek nalazi više 2-dezoksi-heksita nego 1-dezoksi-heksita. Ovo bi moglo da ukazuje na činjenicu da se ketoze lakše redukuju nego aldoze kao i da D-sorbitol i D-manitol nastaju više redukcijom D-fruktoze nego direktno redukcijom D-glukoze i D-manoze. Najteže se redukuje D-glukoza pa se tako može objasniti odsustvo 1-dezoksi-D-sorbita među proizvodima redukcije.

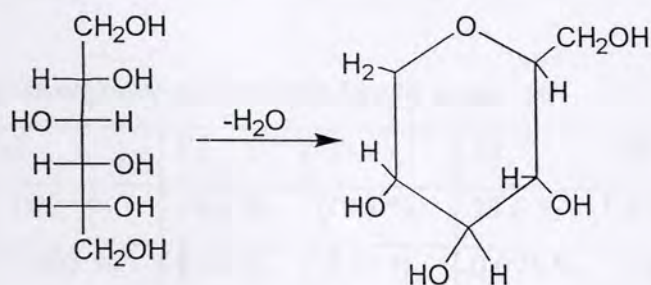
D-fruktoza, u vodenim rastvorima je prisutna sa 0.7 mas. % kao aciklična otvorena forma molekula i zbog toga se znatno brže redukuje od D-glukoze koja postoji samo oko 0.002 mas. % kao aciklična otvorena forma i 0.006 – 0.01 mas. % kao hidratna forma. Na osnovu ovoga može se zaključiti da će se više redukovanih proizvoda dobiti iz ketoza (D-fruktoza) nego iz aldoza (D-glukoze).

Ravnoteža reakcije mutarotacije može se pomerati u prisustvu katalizatora kao što je na primer trovalentni cerijum, koji pomera ravnotežu ka otvorenoj formi D-fruktoze i na taj način povećavajući koncentraciju otvorenog oblika što ubrzava reakciju njene redukcije[47]. Ketoni mogu da blokiraju pojedine grupe monosaharida i na taj način da uspore ili potpuno zaustave reakcije redukcije na pojedinim grupama u molekulu.

2.1.11. Sorbitol(D-sorbit)

Sorbitol ima široku primenu. Upotrebljava se u industriji plastičnih masa, industriji duvana i hartije, za proizvodnju površinski aktivnih materija i međuprodukt je u sintezi vitamina C. Koristi se u proizvodnji elektrolitičkih kondenzatora, za pripremu antifrizza kao zamena glicerinu, kao šećer za dijabetičare i u zubnim pastama. Estri sorbitola i manitola sa kaprinskom kiselinom se upotrebljavaju kao insekticidi[48,49].

Sorbitol predstavlja najznačajniji šećerni alkohol (poliol). Sorbitol (sorb – oskorušino drvo) je prvo bio izolovan iz bobica planinskog jasena. Crvena morska trava sadrži preko 14 mas. % sorbitola. Izolovan je u znatnim količinama i iz drugih biljaka, počevši od algi pa do viših vrsta. Sorbitol se može dobiti na više načina. ekstrakcijom plodova jerebice i drugih biljnih vrsta,



Slika 2.22. Reakcija dehidriranja sorbitola

redukcijom D-fruktoze ili D-glukoze amalgamom natrijuma, katalitičkom hidrogenacijom D-glukoze u prisustvu nikla ili platine kao katalizatora, kao sporedni produkt u proizvodnji etanola reakcijom uz prisustvo enzima i elektrohemijском redukcijom D-glukoze. Sorbitol je jako rastvoran u vodi i stvara guste viskozne rastvore. Lako se dehidrira gradeći derivate tetrahidropirana i tetrahidrofurana (Sl. 2.22).

Sorbitol se rastvara u vodi, slabije u metanolu, etanolu i sirćetnoj kiselini (Tabela 2.5), a u drugim organskim rastvaračima je praktično nerastvoran. Tačka topljenja je 93 do 97.7 °C.

Tabela 2.5. Rastvorljivost sorbitola (D-Sorbit)

u vodi		96% C ₂ H ₅ OH	
t °C	mas. %	t °C	mas. %
20	72%	20	2.8
60	86.5	50	7.8
		78	20-25

2.1.12. Manitol (D-manit)

Šestovalentni alkohol slatkog ukusa, rastvara se u vodi, slabije u etanolu (Tabela 2.6.) i ne rastvara se u drugim organskim rastvaračima [49,50]. Tačka topljenja je 165 do 167 °C. Sadrže ga alge, neke gljive i masline. Upotrebljava se kao hranljiva podloga za bakterije, kao dodatak sredstvima za lemljenje, u proizvodnji veštačkih smola, kao omekšivač, za sintezu eksploziva (heksanitro-manit). Nalazi takođe primenu u farmaciji (lečenje oboljenja mozga, inaktivirajuće deluje na streptomycin).

Tabela 2.6. Rastvorljivost manitola (D-Manit) u mas. %

t °C	0	15	25	35	50	60
u vodi	10.2 %	16.4 %	21.3 %	29.6 %	47.2 %	61.2 %
u 96% C ₂ H ₅ OH	0.003 %	0.01 %	0.03 %	0.075 %	0.28 %	0.8 %

Zahvaljujući slaboj rastvorljivosti manitola u alkoholu moguće ga je relativno jednostavno odvojiti od sorbitola.

2.2. Klasifikacija organskih elektrohemijskih reakcija

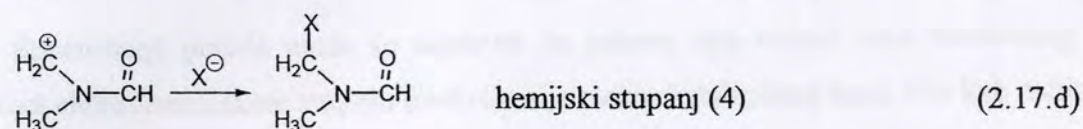
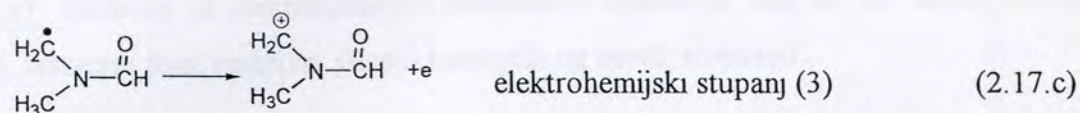
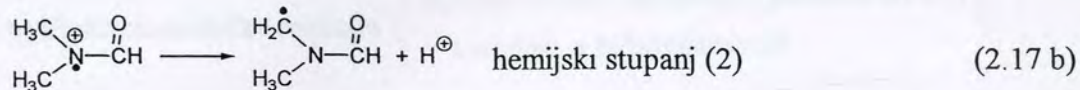
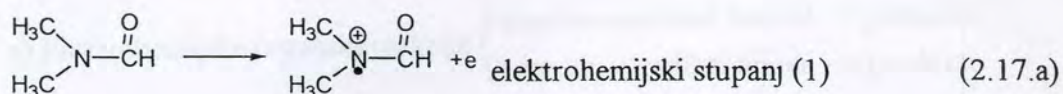
Mnoge poznate organske elektrohemijske reakcije[51-54] mogu se klasifikovati na nekoliko načina. Tako na primer, u zavisnosti od tipa reakcije, moguće je razlikovati:

- a) reakcije izmene naelektrisanja (često prvi elektrohemijski stupanj)
- b) konverzione reakcije
- c) reakcije adicije
- d) reakcije supstitucije
- e) reakcije eliminacije
- f) reakcije kuplovanja
- g) reakcije cepanja
- h) elektrokatalitičke reakcije

Svi navedeni tipovi reakcija su uočeni kako kod anodnih, tako i kod katodnih reakcija. Međutim, treba imati na umu, da kod organskih sinteza, elektrohemijske reakcije mogu uključiti veći broj navedenih tipova reakcija, što dovodi do formiranja većeg broja produkata. Neophodno je stoga odrediti (uspostaviti) optimalne uslove za odigravanje reakcije kako bi se dobio željeni produkt ili produkti.

Alternativna i elektrohemijski značajna metoda klasifikacije elektroorganskih reakcija se zasniva na tipu mehanizma ukupne elektrodne reakcije, što podrazumeva utvrđivanje broja i redosleda elektrohemijskih i hemijskih reakcionih stupnjeva u njemu.

Primena oba tipa klasifikacije mogu se ilustrativno prikazati na primeru elektrohemijske oksidacije alifatičnog amida, NN-dimetilformamida. Formiranje ovog supstituisanog amida može se klasifikovati kao reakcija supstitucije ili u funkciji mehanizma reakcije kao elektrohemijska-hemijska-elektrohemijska-hemijska reakcija (EHEH mehanizam), što prikazuju jednačine 2.17a. – 2.17d.



Na osnovu dostupne literature[55-57] moguće je jednostavno zbirno prikazati elektroorganske reakcije na mnogo opštiji način, što je prikazano u tabeli 2.7

Tabela 2.7. Sumarni prikaz organskih elektrohemijskih reakcija

Elektroredukcija (katodni procesi)	Elektrooksidacija (anodni procesi)	Ostali elektrohemijski proces
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Redukcija alkena i alkina ▪ Redukcija aromatičnih ugljovodonika ▪ Redukcija karbonilnih jedinjenja ▪ Redukcija nitro-jedinjenja ▪ Redukcija nitrila, imina, oksimina ▪ Redukcija C-halogen veza ▪ Redukcija organosumpornih jedinjenja 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Oksidacija alifatičnih ugljovodonika ▪ Oksidacija aromatičnih ugljovodonika ▪ Reakcije supstitucije aromatičnih jedinjenja <ol style="list-style-type: none"> 1 Hidroksilacija 2 Alkoksilacija 3 Aciloksilacija 4 Acetamidacija 5 Cianacija ▪ Kolbereakcije ▪ Oksidacija amina ▪ Oksidacija amida ▪ Oksidacija alkohola i fenola ▪ Oksidacija etara ▪ Oksidacija nitroalkena, hidrazina 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Indirektna oksidacija i redukcija ▪ Anodna halogenacija ▪ Elektrohemijska polimerizacija ▪ Elektrosinteza organometalnih jedinjenja ▪ Elektrohemijske organske prevlake

Opšta elektrohemijaska klasifikacija prema tipu reakcije je:

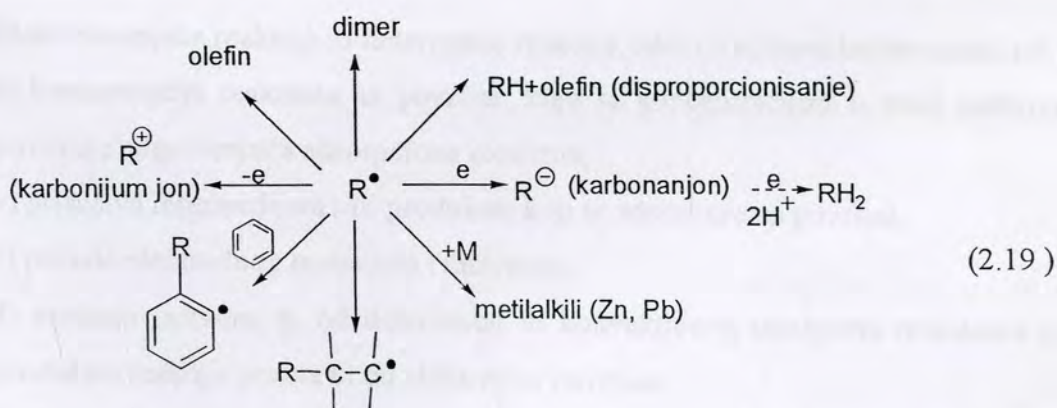
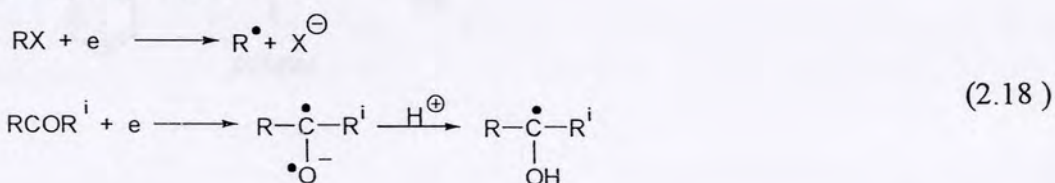
a) Elektrohemijske organske reakcije $\left\{ \begin{array}{l} \text{anodne} \rightarrow \text{radikal katjoni} \rightarrow \text{produkti} \\ \text{katodne} \rightarrow \text{radikal anjoni} \rightarrow \text{produkti} \end{array} \right.$

b) Elektrokatalitičke reakcije $\left\{ \begin{array}{l} \text{anodne} \rightarrow \text{opšta oksidacija, ponekad do CO}_2 \\ \text{katodne} \rightarrow \text{hidrogenovanje} \end{array} \right.$

c) Reakcije sa elektrohemijski formiranim česticama, kao što su. debeli oksidni filmovi, rastvorni joni, reaktivni gasovi izdvojeni na anodi, elektroni.

Specifičnija podela može se napraviti na osnovu tipa radikal jona formiranog u početnom elektrohemijaskom stupnju (reakcija nije elektrokatalitičkog tipa), bilo kao radikal katjona ili radikal anjona.

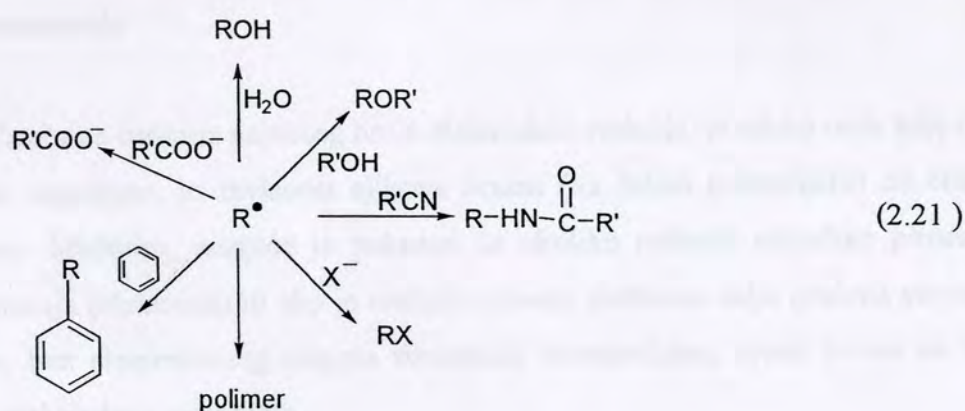
Primeri za ovaj tip klasifikacije za katodne i anodne reakcije su shematski prikazani jednačinama 2.18 i 2.19 (za radikal anjon) kao i 2.20. 2.21 (za radikal katjon). Mogući procesi koji se javljaju posle katodne elektrohemijske proizvodnje karbonanijona su prikazani jed. (2.18) i (2.19).



gde je RX – alkilhalogenid a RCORⁱ keton

Aromatična jedinjenja u nevodenim aprotionskim rastvaračima daju R^{\bullet} i $R^{-\bullet}$ čestice koje su relativno stabilne, s tim što je R^{\bullet} manje stabilan od $R^{-\bullet}$.

Procesi koji se javljaju nakon elektrohemijske anodne proizvodnje karbonijum jona su prikazani jed. (2.20) i (2.21).



2.2.1. Kinetički faktori u organskim elektrohemijskim reakcijama

Elektrohemijske reakcije su heterogene reakcije, tako da njihova brzina zavisi od.

- koncentracije reaktanta na površini, koju sa koncentracijom u masi elektrolita povezuje odgovarajuća adsorpciona izoterma,
- prisustva intermedijera i/ili produkata koji se adsorbuju na površini,
- prirode elektrodnog materijala i rastvarača,
- mešanja rastvora, tj od difuzionog ili konvektivnog transporta reaktanata i/ili produkata reakcije prema ili od elektroodne površine.

Dodatno, zbog elektrohemijske prirode reakcija, njihove brzine će takođe zavisiti od.

- međufazne razlike potencijala na granici metal/rastvor i od znaka površinskog naelektrisanja na elektroodnoj površini, što određuje orijentaciju i adsorpciju molekula reaktanata ali i molekula rastvarača.

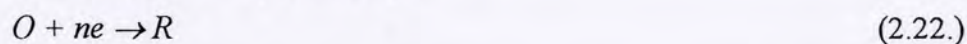
Uticao difuzije na brzinu elektrohemijske reakcije može biti veoma značajan (faktor (d)), kako u slučaju kad je konstanta brzine elektrohemijskog stupnja velika, pa ukupnu brzinu reakcije ograničava brzina difuzije, tako i kod sporih elektrohemijskih reakcija kod kojih je dovoljno mala koncentracija reaktanta u masi rastvora.

Pošto se na brzinu elektrohemijske reakcije utiče promenom elektrodnog potencijala, moguće je postići uslove kada difuziona ograničenja postaju značajna, kao što su. niske koncentracije, dovoljno visoki potencijali.

2.2.2. Zavisnost brzine organske elektrohemijske reakcije od elektrodnog materijala

Značajna osobina najvećeg broja elektrodnih reakcija, posebno onih koje uključuju organske supstance, je zavisnost njihove brzine (na datom potencijalu) od elektrodnog materijala. Međutim, moguće je pokazati da ukoliko reakcija uključuje prostu izmenu naelektrisanja (elektrona) ili ako je reakcija izmene elektrona dalje praćena stupnjevima u rastvoru, bez elementarnog stupnja adsorpcije intermedijera, njena brzina ne zavisi od prirode elektrodnog materijala.

Razmotrimo reakciju redukcije:



koja se odigrava na dva različita metala M_1 i M_2 , a reakcija ne uključuje adsorpciju intermedijera na površinama metala. Ako su izlazni radovi elektrona iz metala ϕ_1 i ϕ_2 respektivno i ako je $\phi_2 > \phi_1$, tada će, ukoliko je za pretpostavljenu elektrohemijsku reakciju $n=1$, energija aktivacije reakcije na metalu M_2 biti veća od iste na metalu M_1 kao posledica razlike u izlaznom radu elektrona.

Ako se ovo razmatranje iskaže jednačinama za brzinu reakcije redukcije na dva različita metala tada je:

$$j_1 = nF \frac{kT}{h} C_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_1^{0\ddagger}}{RT}\right] \exp\left[\frac{\beta FE_{r,1}}{RT}\right] \exp\left[\frac{\beta \eta F}{RT}\right], \quad (2.23)$$

$$j_2 = nF \frac{kT}{h} C_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_2^{0\ddagger}}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\beta FE_{r,2}}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\beta \eta F}{RT}\right], \quad (2.24)$$

gde su. η -prenapetost, j_1 j_2 - gustina struje na M_1 i M_2 , $E_{r,1}$ i $E_{r,2}$ – ravnotežni potencijal metala M_1 i M_2 , $\Delta G_1^{0\neq}$ i $\Delta G_2^{0\neq}$ - standardna promena Gibsove energije aktivacije na M_1 i M_2 , pri čemu je $\Delta G_1^{0\neq} \neq \Delta G_2^{0\neq}$

Činjenica, da brzine mnogih reakcija zavise od elektrodnog materijala ukazuje na prisustvo adsorpcije: a) reaktanta, b) proizvoda ili c) intermedijera formiranih u toku reakcije. Ukoliko je adsorpcija uključena tada promena lokalne koncentracije reaktanta na elektrodoj površini, prouzrokuje zavisnost kinetike reakcije od elektrodnog potencijala, preko promena energije aktivacije različitih elementarnih stupnjeva ili preko blokirajućeg ili interakcionog efekta između adsorbovanih čestica na površini elektrode.

Proste redoks reakcije, kao što je Fe^{2+}/Fe^{3+} , su reakcije čija kinetika je praktično nezavisna od elektrodnog materijala, što ukazuje na odsustvo adsorpcije i interakcionih efekata.

Kinetika organskih elektrohemijskih reakcija zavisi od prirode metala, jer ona uključuje adsorpciju, tako da je izučavanje uticaja adsorpcije od ogromnog značaja.

2.2.3. Zavisnost iskorišćenja struje od uslova elektrolize

U svim organskim elektrohemijskim reakcijama, priroda produkata je preduslov za određivanje mehanizma reakcije. Ova analiza uključuje karakterizaciju sporednih produkata jer vrsta ovih produkata može ukazati na reakcioni mehanizam i/ili prirodu intermedijera koji se stvaraju u reakciji. U elektrohemijskim procesima, pored hemijskog iskorišćenja važno je i Faradejsko iskorišćenje koje se iskazuje u odnosu na broj elektrona po molu formiranog produkta.

Iskorišćenje po produktima zavisi od elektrodnog potencijala, pa su potencijostatski uslovi elektrolize poželjni.

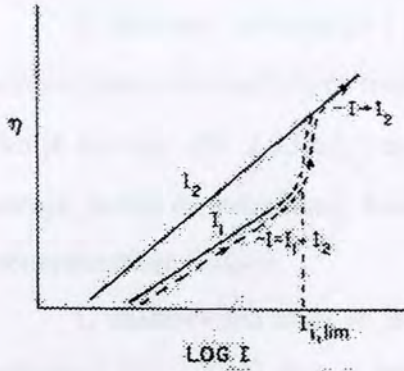
Kao primer, mogu se uzeti dva slučaja sinteze: redukcija nitrobenzena koja u zavisnosti od potencijala može da se odigrava do formiranja nitrozobenzena, fenilhidroksilamina ili anilina[58] i oksidacija karbonskih kiselina $RCOOH$, (Kolbe) kod kojih se produkt R_2 ($+2CO_2$) dobija na Pt ili Ir[59] na visokim potencijalima (>2.2 V/SVE), ali se takođe mogu dobiti različiti produkti oksidacije na nižim potencijalima (0.8 – 1.5 V/SVE), posebno na katalitički aktivnim elektrodama kao što je platinizirana platina.

Kod paralelnih reakcija, relativno iskorišćenje po produktima zavisi od relativne vrednosti struja reakcija na datom potencijalu[60]. Relativno iskorišćenje paralelnih reakcija zavisiće od potencijala ukoliko se razlikuju njihovi Tafelovi nagibi. Efekti adsorpcije, na

primer uticaj proizvoda jedne reakcije na drugu paralelnu reakciju, mogu dovesti do izmene Tafelovih nagiba.

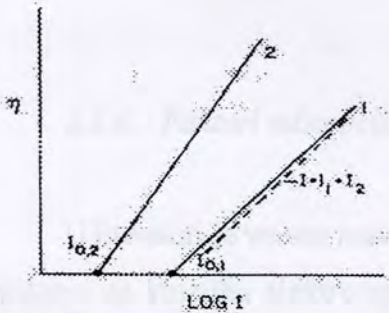
Za dve paralelne reakcije 1 i 2, ukupna struja je:

$$I = I_1 + I_2 = I_{0,1} \exp \left[\alpha_1 \eta_1 F / RT \right] + I_{0,2} \exp \left[\alpha_2 \eta_2 F / RT \right] \quad (2.25)$$



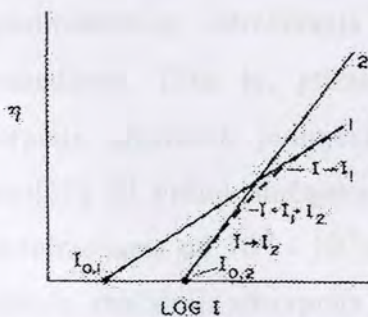
2.23.a) Zavisnost η -log I (uticaj stepena adsorpcije)

gde su α_1 i α_2 koeficijent prenosa naelektrisanja koji određuju vrednosti Tafelovih nagiba b ($=2,303RT/\alpha F$), η_1 i η_2 prenapetosti za svaku reakciju na datom elektrodnom potencijalu E ($\eta_1 = E - E_{r,1}$ i $\eta_2 = E - E_{r,2}$, gde su sa $E_{r,1}$ i $E_{r,2}$ obeleženi odgovarajući reverzibilni potencijali odgovarajućih reakcija), a $I_{0,1}$ i $I_{0,2}$ njihove struje izmene.



Slika 2.23.b) Zavisnost η -log I u zavisnosti od struja izmene paralelnih reakcija

Različiti slučajevi nastaju u zavisnosti od (a) relativnih vrednosti za struju izmene, I_0 , (b) relativnih vrednosti za α , i (c) uticaja stepena pokrivenosti elektrode koji je posledica adsorpcije. Uticaj stepena pokrivenosti opisuju modifikovani oblici jednačine (2.25) pa je:



Slika 2.23.c) Zavisnost η -log I (uticaj relativnih vrednosti za α)

$$I_1 = I_{0,1}(1 - \theta_1) \exp(-\alpha_1 \eta_1 F / RT) \quad (2.26)$$

$$I_2 = I_{0,2}(1 - \theta_2) \exp(-\alpha_2 \eta_2 F / RT) \quad (2.27)$$

Ove jednačine pokazuju da struje paralelnih reakcija I_1 i I_2 zavise od slobodne površine $1-\theta_1$, odnosno $1-\theta_2$, koja se menja sa potencijalom usled zavisnosti adsorpcije produkta i/ili intermedijara paralelnih reakcija od potencijala (Sl. 2.23. a.)

U odsustvu adsorpcije i pri $I_{0,1} > I_{0,2}$ i $\alpha_1 > \alpha_2$, relativno iskorišćenje po produktima mereno preko odnosa I_1/I_2 će uvek da raste sa porastom η (Sl. 2.23. b)

Ako je $I_{0,2} > I_{0,1}$ (Sl. 2.23. c.), i $\alpha_1 > \alpha_2$, relativno iskorišćenje je na malim η $I_1/I_2 < 1$, zatim postaje jedan na određenoj karakterističnoj vrednosti za η , $I_1/I_2 = 1$ a potom je pri višim prenapetostima $I_1/I_2 > 1$

U slučajevima kada se javlja difuziono ograničenje kod glavne reakcije (na primer reakcija 1 (Sl. 2.23a)), dok je reakcija 2 reakcija razgradnje pomoćnog rastvora, $I < I_{1,d}$ ali je $I > I_2$ u ispitivanoj oblasti potencijala, pogodno je održavati potencijal u oblasti gde je $I_1(I) \gg I_2$. Kada je $I > I_{1,d}$ sporedna reakcija sa sve većim udelom učestvuje sa povećanjem potencijala.

2.2.4. Faktori adsorpcije organskih molekula

U literaturi je veoma malo pažnje posvećeno ispitivanju uticaja adsorpcije organskih supstanci na kinetiku elektroorganskih reakcija, mada je uloga adsorpcije jasno istaknuta naročito u ruskoj literaturi (Frumkin, Bagotski, Damaskin)[61-62].

Za pojedine reakcije elektrohemijske oksidacije i redukcije organskih jedinjenja, kao što je oksidacija ugljovodonika, formaldehida i metanola, postoji mogućnost eksperimentalnog određivanja parametara koji daju direktan uvid u hemisorpciju intermedijera. Tako je, primenom radioizotopa nedvosmisleno pokazano postojanje adsorpcije organskih jedinjenja na međufazi elektroda/rastvor na živi, amalgamu i platini[63]. U većini slučajeva kod malih organskih molekula adsorpcija se javlja pri koncentracijama od 10^{-3} - 10^{-1} mol dm⁻³ dok se kod velikih aromatičnih i heterocikličnih molekula, značajnija adsorpcija javlja već pri koncentracijama 10^{-6} - 10^{-5} mol dm⁻³

Osnovni tipovi interakcija koji dovode do adsorpcije na elektrodnoj površini su

1 Liofobne - hidrofobne - interakcije koje dovode do adsorpcije reaktanta iz rastvora na elektrodnoj površini, čak i kada nije prisutna specifična interakcija sa metalom.

2. Interakcije dipola dvojnog sloja sa funkcionalnim grupama organskog reaktanta.

3. Specifična adsorpcija (ili hemisorpcija) određenih atomskih grupa sa elektrodnom površinom, npr. $=S$ ili $=SH$ na Hg, uz pregrupisanje π -orbitala na pozitivno (anoda) naelektrisanjoj površini elektrode.

4. Disocijativna hemisorpcija na d-metalima kao što su Ni, Pt, Pd, itd. gde se formiraju adsorbovani alkil ili alkilen radikali uz istovremenu adsorpciju disosovanih H-atoma.

5. Hemisorpcija organskih radikala kao posledica prenosa naelektrisanja i protonacije rastvarača. Ovaj tip adsorpcije je značajan na mnogim metalima gde se reakcija odigrava preko formiranja organometalnih intermedijera, kao što su određivanje reakcije redukcije na Zn, Cd, Hg, Pt itd.

Jonski intermedijeri, kao međuprodukti organskih reakcija, se slabije adsorbuju od neutralnih molekula, jer intermedijer teži da se desorbuje sa površine pre svega zbog:

a) jače solvatacije usled elektrostabilne interakcije sa molekulima rastvarača,

b) repulzije između elektrodnog naelektrisanja i jona u dvojnomo sloju, kada je naelektrisanje jonskog intermedijera istog znaka kao elektrode na kojoj je došlo do njegove adsorpcije.

U vodenim rastvorima većine organskih supstanci, molekuli vode teže da budu preferencijalno adsorbovani zahvaljujući relativno jakom dipolnom momentu i maloj veličini. Tako na primer, da bi se adsorbovao organski molekul veličine piridina, neophodno je da dođe do desorpcije oko četiri molekula vode[63].

Električno polje teži takođe da izazove orijentaciju (a) dipola rastvarača i (b) molekula reaktanta, ukoliko je polaran, ili ima polarnu funkcionalnu grupu. Takođe, kod molekula sa konformacionom fluktuacijom, konformacije sa jačim dipolnim momentom će biti više adsorbovane.

Orijentacija funkcionalnih grupa u električnom polju je značajna u kinetici redukcije polarnih reaktanata kao što su ketoni, što je diskutovano od strane Elvinga i Pullmana[64].

2.2.5. Red reakcije i adsorpcija u kinetici organskih elektrohemijskih reakcija

Pri praćenju kinetike i utvrđivanja mehanizma organskih elektrohemijskih reakcija, primenjuje se postupak koji se inače primenjuje kod ispitivanja uobičajenih elektrohemijskih reakcija kao i metode koje se primenjuju u elektrohemijskoj kinetici [65-67].

Ukoliko u reakciji dolazi do adsorpcije reaktanta, tada se parcijalni red reakcije mora interpretirati uključujući i odgovarajući tip adsorpcione izoterme.

Ako je npr. za određenu reakciju, gustina struje na konstantnom potencijalu predstavljena jednačinom.

$$j_E = k_E \theta_i^n \quad (2.28)$$

gde je sa θ_i prikazan stepen pokrivenosti reaktanta i, a sa n - molekularnost površinske

reakcije, koja je definisana kao $\frac{d(\ln j_E)}{d(\ln \theta_i)} = n$ Red reakcije r , se određuje eksperimentalno u

odnosu na koncentraciju reaktanta u masi rastvora, tj

$$r = d(\ln j_E) / d(\ln C) \quad (2.29)$$

Jednačina (2.29) se može iskazati kao:

$$r = [d(\ln j_E) / d(\ln \theta_i)] [d(\ln \theta_i) / d(\ln C)] \quad (2.30.)$$

odnosno

$$n = r / [d(\ln \theta_i) / d(\ln C)] \quad (2.31)$$

Jednačina (2.31) pokazuje da se red reakcije pretpostavljene reakcije može odrediti ukoliko se definiše oblik adsorpcione izoterme $[\theta_i = f(C)]$ jer je delilac $d(\ln \theta_i) / d(\ln C)$ izvod adsorpcione izoterme na konstantnom potencijalu i može se dobiti iz eksperimentalnih parametara. Uobičajeno [68] je da se izraz $d(\ln \theta_i) / d(\ln C)$ izrazi kao $(d\theta_i / dC)C / \theta_i$, jer je ovaj poslednji izvod lakše dobiti, posebno u slučajevima kada izoterme imaju linearne i transcendentalne članove.

Tako, ukoliko je adsorpcija definisana Lengmirovom adsorpcionom izotermom.

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} = kC \text{ ili } \theta_i = \frac{kC}{1+kC} \quad (2.32.)$$

Tada je

$$\frac{d\theta_i}{dC} = \frac{(1+kC)k - k^2C}{(1+kC)^2} = \frac{1}{(1+kC)^2} \quad (2.33)$$

Odnosno $C/\theta_i = \frac{1+kC}{k}$, pa sledi

$$\frac{d(\ln \theta_i)}{d(\ln C)} = \frac{k}{(1+kC)^2} \cdot \frac{1+kC}{kC} = \frac{1}{1+kC} \quad (2.34)$$

Uvođenjem jednačine (2.34) u jednačinu (2.31) dobija se,

$$n = r(1+kC), \quad (2.35)$$

ili

$$\frac{r}{n} = \frac{1}{1+kC} = (1 - \theta_i), \quad (2.36)$$

pri čemu je $r = n$ samo pri malim stepenima pokrivenosti ($\theta_i \ll 1$).

Prema tome, n se može odrediti iz eksperimentalno određene vrednosti za r iz odgovarajućih adsorpcionih izoterma. Različiti oblici adsorpcionih izoterma prikazani su u tabeli 2.8.

Tabela 2.8. Tipovi adsorpcionih izoterma i odgovarajući korelacioni faktori $\left(\frac{\partial(\ln \theta_i)}{\partial(\ln C)}\right)_E$

Tip izoterme	Oblik izoterme	$\left(\frac{\partial(\ln \theta_i)}{\partial(\ln C)}\right)_E$
Henrijeva	$k(c_R) = RT\theta\Gamma_m$	1
Langmuirova	$k(c_R) = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \frac{\theta}{1-\theta}$	$1-\theta$
Frumkinova	$k(c_R) = \theta/(1-\theta) \exp(-\Gamma\theta\Gamma_m)$	$\frac{1-\theta}{1-f\theta\Gamma_m + f\theta^2\Gamma_m}$
Temkinova	$k(c_R) = \exp(-f\theta\Gamma_m)$	$1/(f\Gamma_m\theta)$

U tabeli 2.8 simboli u jednačinama imaju sledeća značenja.

Γ - površinska koncentracija adsorbovane vrste,

Γ_m - površinska koncentracija adsorbovane vrste koja odgovara monosloju,

θ - stepen pokrivenosti adsorbovanom vrstom $\theta = \Gamma / \Gamma_m$,

f - parametar interakcije koji karakteriše dvodimenzionalno privlačenje ili odbijanje u adsorbovanom sloju u Frumkinovoj adsorpcionoj izotermi ili faktor heterogenosti u Tjorkinovoj izotermi.

2.2.6. Kinetika katodnog procesa sa učešćem organskih supstanci

Elektrohemijska reakcija koja uključuje učešće organskih molekula može se odigravati preko nekoliko sukcesivnih stupnjeva.

- difuzija molekula iz mase rastvora do međufaze elektroda-elektrolit,
- adsorpcija molekula na površini elektrode,
- prenos i izmena jednog ili više elektrona,
- desorpcija sa površine elektrode uz eventualnu transformaciju
- difuzija produkta u masu rastvora.

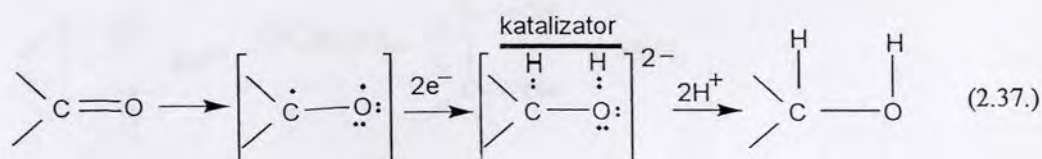
Ukupna brzina ove složene reakcije ograničena je brzinom reverzibilnog stupnja u njenom mehanizmu.

U slučajevima kada ni difuzija, ni adsorpcija reagujućih čestica ne predstavljaju spore stupnjeve, brzinu reakcije određuje najsporiji elektrohemijski stupanj. Jačina električnog polja u blizini elektrode veoma brzo opada sa rastojanjem od elektrodne površine, te zato izrazito veliki organski molekuli retko mogu potpuno da se smeste u onoj oblasti gde je intenzitet električnog polja dovoljno veliki da bi obezbedio njegovo reagovanje. Najčešće se u reakcijama elektrosinteze kao rastvarač koristi voda pa reakcije elektrohemijskog izdvajanja vodonika i kiseonika, kao rezultat razlaganja vode, imaju uticaj na ukupni tok elektrosinteze organskih supstanci.

2.3. Reakcije redukcije karbonilne grupe

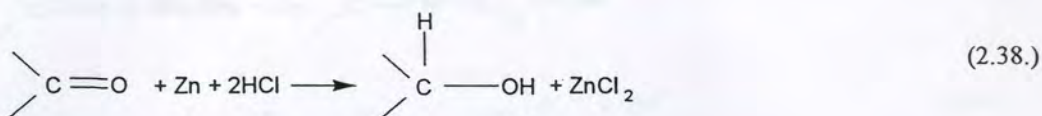
2.3.1. Reakcioni put uz prisustvo katalizatora

Redukcija karbonilne grupe može da se ostvari katalitičkim hidrogenovanjem u prisustvu paladijuma, platine, skeletnog nikla i bakar-hromnih katalizatora[69]. Ova reakcija se odigrava u prisustvu katalizatora jer katalizator smanjuje energiju aktivacije, a ne utiče na energetski sadržaj reaktanta i proizvoda reakcije. Molekuli vodonika i ugljovodonika se adsorbuju na površini katalizatora i to tako da se u momentu reakcije raskida H-H i C-O veza po tipu radikala koji se spajaju i daju redukovani oblik karbonilne grupe. Reakcija hidrogenacije je egzotermna, ali se u odsustvu katalizatora neće odigrati čak ni na povišenoj temperaturi. Međutim, u prisustvu katalizatora, hidrogenacija se odigrava (veoma sporo) i na sobnoj temperaturi. Glavna funkcija katalizatora je da aktivira vodonik odnosno da ga adsorbuje i omogući lakše raskidanje jake H-H veze. Ukoliko se ova reakcija odigrava u alkalnoj sredini brzina reakcije raste ali se tada javlja veći broj sporednih produkata. Hidrogenovanjem pod pritiskom reakcija se ubrzava, a sporedne reakcije se odvijaju u manjem obimu. Reakcija redukcije karbonilne grupe u molekulu monosaharida ($t=140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=80\text{ bar}$) je primenjena za proizvodnju sorbitola iz glukoze[70] kao što je prikazano shemom.

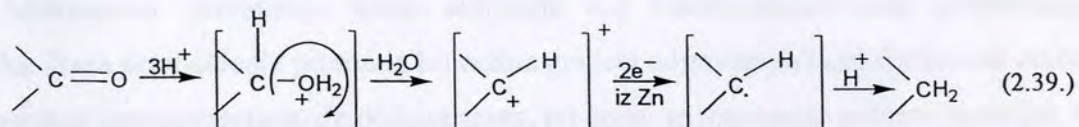


2.3.2. Reakcioni put uz koroziju metala

Redukcija uz "aktivan metal", kao što su Zn ili Fe, se ostvaruje tako što metal snabdeva elektronima karbonilnu grupu, a sam se oksidiše prelazeći u hlorid. U prvom stepenu konverzije karbonilna grupa se redukuje do alkohola, što se može prikazati sledećom reakcionom shemom[71]:

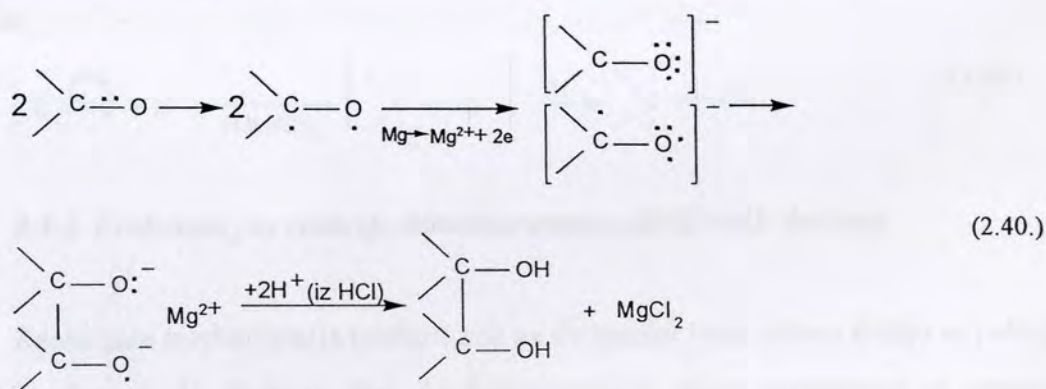


Redukcija karbonilne grupe uz "aktivan metal" ide do metil grupe kao što je prikazano sledećom jednačinom.



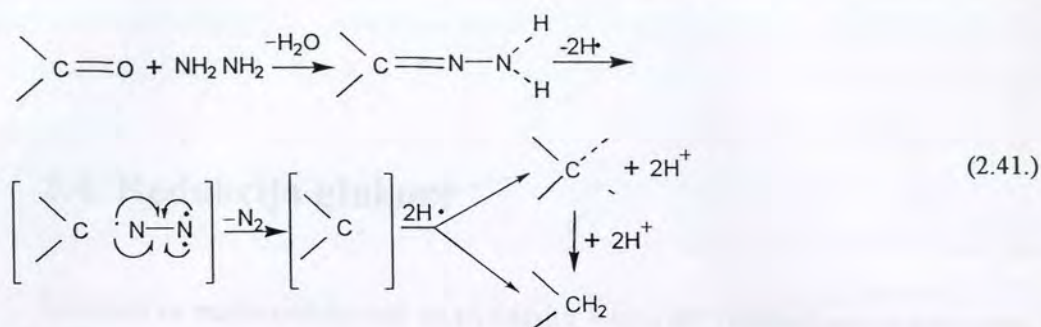
2.3.3. Reakcioni put uz stvaranje Grinjarovih jedinjenja

Organska-magnezijumova jedinjenja (Grinjarovi reagensi) mogu nastati pri redukciji karbonilne grupe u alkoholnu grupu. U reakciji karbonilne grupe i neaktivnog metala, npr. Mg, dolazi do reduktivne dimerizacije karbonilne grupe. Magnezijumov atom prenosi "nesparene" elektrone karbonilne grupe, stvarajući Grinjarovo jedinjenje. Reakcija se kompletno završava sa hlorovodoničnom kiselinom uz stvaranje magnezijum hlorida, što pokazuje reakciona shema.



2.3.4. Reakcioni put po Wolff-Kishneru

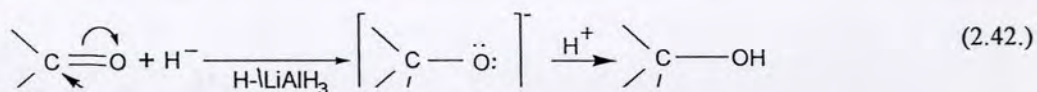
Karbonilna grupa se redukuje (Wolff-Kishnerovom redukcijom) do alkena po reakcionom putu datom jednačinom 2.41 Kondenzacijom hidrazina ($\text{NH}_2 \text{NH}_2$) sa karbonilnom grupom nastaju hidrazoni. U prisustvu baze, na povišenim temperaturama, ovi derivati se razlažu uz izdvajanje azota.



Mehanizam eliminacije azota uključuje niz bazno-katalizovanih premeštanja vodonika. Baza prvo uklanja proton iz hidrazina gradeći odgovarajući delokalizovan anjon. Do ponovnog protonovanja može doći na azotu, pri čemu se regeneriše polazni materijal, ili na ugljeniku, što daje redukovani proizvod. Baza zatim uklanja jedan proton sa azota nagrađenog intermedijera gradeći nov anjon koji se brzo ireverzibilno razgrađuje oslobađajući azot. Tako nastali alkil-anjon se brzo protonuje u ugljovodonik.

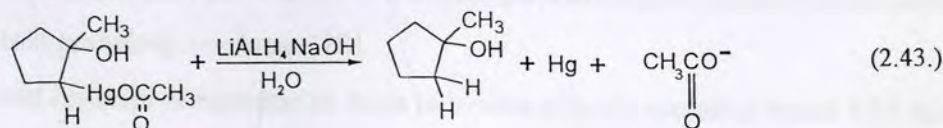
2.3.5. Reakcioni put sa hidridima

Karbonilni ugljenik se može redukovati i pomoću hidridnog reagensa[72] odnosno H⁻ jona. Takvi reagensi su: litijum-aluminijum hidrid, natrijum-borhidrid i litijum-borhidrid. Vodonik H⁻ iz hidrida se adira na ugljenik karbonilne grupe, a proton rastvarača se adira na kiseonik:



2.3.6. Reakcioni put reakcije demerkurovanja alkilživinih derivata

Reakcijom merkurovanja merkuri soli na dvostruku vezu alkena dobija se jedinjenje alkilživin derivat. U sledećoj fazi (demerkurovanje), živin supstituent se zamenjuje vodonikom iz litijum-aluminijum-hidrida u alkalijama[73]



Ovaj mehanizam reakcije redukcije (u kojoj se stvara metalna živa) je kompleksan i nije sasvim poznat.

2.4. Redukcija glukoze

Glukoza se može redukovati na tri načina. hemijski, redukcijom uz prisustvo enzima i elektrohemijski.

2.4.1. Hemijska redukcija D-glukoze

Hemijskom katalitičkom hidrogenacijom D-glukoze (industrijski primenjena 1912 godine), u prisustvu nikla kao katalizatora, je omogućena industrijska proizvodnja D-sorbitola. Kasnije su korišćeni i drugi katalizatori kao što su legure Ni-Al, Pt, Pd, Ru, ReniNi[74-77], a ovaj proces se izvodi pri pritisku od 80 do 100 bara i temperaturi od 120^o do 160^oC, a traje oko 60 minuta. Vrlo malo radova je posvećeno kinetici heterogene reakcije između vodonika i D-glukoze u procesu dobijanja sorbitola. Na kinetiku hemijske hidrogenacije D-glukoze utiču koncentracija katalizatora (u industriji se koristi skeletni nikel), brzina mešanja, koncentracija reaktanta - glukoze, temperatura i pritisak.

Sumarna reakcija može biti prikazana na sledeći način.



Uticaj koncentracije katalizatora je ispitivan menjanjem njegove koncentracije između 1 i 5 mas. %. Pokazano je da brzina reakcije raste sa povećanjem koncentracije katalizatora do vrednosti od oko 4 mas. % i daljim povećavanjem njegove koncentracije brzina reakcije teži graničnoj vrednosti[78].

Brzina ove reakcije je konstantna kada je brzina rotacije mešalice iznad 550 o/min. što znači da su ograničenja u transportu mase potpuno eliminisana, a na većim brzinama rotacije sinteza se ostvaruje u režimu homogene kinetike.

Koncentracija rastvorenog vodonika u vodenim rastvorima je uglavnom posledica fizičke rastvorljivosti koja odgovara parcijalnom pritisku u gasnoj fazi. Dakle, porast ili

opadanje pritiska vodonika u reakcionoj posudi će usloviti porast ili opadanje koncentracije rastvorenog vodonika u tečnoj fazi gde se reakcija odigrava. Pri promeni pritiska od 35 do 70 bara brzina reakcije linearno raste. Iz zavisnosti promene pritiska vodonika od brzine reakcije određuje se red reakcije po vodoniku koji je u ovom slučaju jedan[79].

Brzina reakcije zavisi i od koncentracije glukoze. Tako, kada je koncentracija glukoze menjana u granicama od 0.28 do 1.11 mol dm⁻³ pokazano je da je ta zavisnost linearna i da sa porastom koncentracije glukoze raste brzina reakcije redukcije glukoze. Na osnovu dobijenog nagiba (dijagram zavisnosti brzine reakcije od koncentracije)[79] zaključeno je da je reakcija prvog reda po glukozu.

Brzina reakcije se povećava sa porastom temperature. U tabeli 2.9 prikazane su vrednosti konstante brzine ove reakcije u funkciji temperature [79]

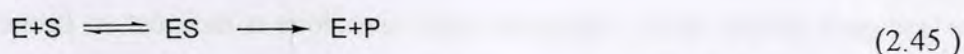
Tabela 2.9. Zavisnost konstante brzine reakcije redukcije glukoze od temperature[79].

Temperatura (K)	Konstanta brzine reakcije k_1 (s ⁻¹ x10 ⁻⁴)
398	1.5
408	2.4
423	4.2
435	6.4

2.4.2. Reakcija hidrogenovanja glukoze uz pomoć enzima

Enzimi su supstance proteinskog karaktera i pokazuju sve osobine proteina (velika molekulska masa, grade koloidne rastvore, amfoternog su karaktera itd.).

Reakcija uz prisustvo enzima se može napisati.



gde su E-enzim, S- supstrat, ES-kompleks enzim-supstrat, P-proizvod

Mehanizam dejstva enzima nije do danas sa sigurnošću poznat. Najverovatnije je pretpostaviti da enzim gradi sa supstratom kompleks[80] koji je hemijski mnogo reaktivniji

od samog supstrata. Najvažnija njihova osobina je specifičnost njihovog dejstva tj. svaki enzim katalizuje jednu određenu hemijsku reakciju.

Poznato je da enzim glukoz-oksidaza katalizuje oksidaciju D-glukoze u glukonsku kiselinu uz izdvajanje vodonik peroksida[81], a enzim *Zymomonas mobilis* katalizuje redukciju D-glukoze do D-sorbitola[83].

Pored enzimatske reakcije oksidacije postoje i pokušaji elektroenzimatske oksidacije glukoze na enzimskim elektrodama[82].

Sorbitol se može dobiti i kao viši proizvod fermentacije etil alkohola pomoću enzima *Zymomonas mobilis*[83] kada su u fermentacionom medijumu prisutni glukoza i fruktoza. Iznos dobijenog sorbitola je oko 11% u odnosu na ukupnu početnu količinu ugljenog hidrata. Najveća iskorišćenja po sorbitolu se dobijaju kada je početna količina ugljenog hidrata 15% (75 g dm^{-3} glukoze i 75 g dm^{-3} fruktoze), a sorbitol se dobija uz istovremenu proizvodnju etil alkohola. Proces se završava za oko 30 časova.

2.4.3. Elektrohemijska redukcija glukoze

Razvoj elektrohemijskog postupka za redukciju glukoze započeo je u XIX veku. Prvi pokušaj elektrohemijske redukcije D-glukoze na katodi od grafita u kiseloj sredini (sumporna kiselina) je patentirao Gunn[84]. U patentu se tvrdi da se na taj način dobija manit i da se 98 % glukoze redukuje.

Elektrohemijska redukcija glukoze, kao i monosaharida uopšte, ostala je nerešena više od 30 godina dvadesetog veka. Prva obimna istraživanja je vršio Krajton (Creighton) tridesetih godina dvadesetog veka. Rešenje ovog problema [85,86,87] je predloženo 1934 godine sa katodom od amalgamsanog olova, pri $\text{pH}=7-10$, temperaturi $20-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i pri gustini struje od 10 mA cm^{-2} uz iskorišćenje od 55%. Već 1937 godine firma Atlas Powder Company (SAD) podigla je prvu fabriku za elektrohemijsku redukciju glukoze. Ispitivanjem proizvedenog sorbitnog sirupa identifikovan je D-manit (oko 1 mas. %), 2-dezoksi-d-manit (oko 1 mas. %) 2-dezoksi-d-sorbit (oko 5 mas. %) i D-sorbit. Sastav sorbitnog sirupa je u dobroj saglasnosti sa teorijom o enolizaciji koju ubrzavaju i duže stajanje rastvora, visoka temperatura i veća koncentracija alkalija.

Od tog vremena počinju intenzivnija istraživanja u celom svetu na unapređenju i povećanju efikasnosti elektrohemijske redukcije glukoze[88] pa je u Švajcarskoj 1938

godine patentiran originalni postupak[89] u kome je kao provodna so korišćen amonijum-sulfat sa dodatkom amonijaka i uz male gustine struje dobijeno iskorišćenje 70%.

Četrdesetih i pedesetih godina dvadesetog veka rađena je optimizacija ovog procesa u Japanu i u Rusiji, a u SAD su Heft i Kolb patentirali nov postupak[90] elektrolize bez upotrebe dijafragme za odvajanje anolita od katolita (elektrolit je bio vodeni rastvor natrijum sulfita i glukoze jer natrijum sulfit obezbeđuje bolju provodnost elektrolita a istovremeno se sam oksidiše do natrijum sulfata).

Kasniji radovi su pokušavali da rasvetle uticaj pojedinih komponenti u elektrolitu[91] na sam tok elektrohemijske redukcije glukoze i da formulišu matematički model same reakcije[92]. Prvi rad koji tretira samu kinetiku reakcije redukcije glukoze[93] je objavljen 1985 godine a ispitivanja su rađena na rotirajućoj disk elektrodi od olova. Poslednje radove su objavili Kuhn i saradnici[94,95] koristeći protočne reaktore i olovnu katodu pri pH vrednostima rastvora od 3.7 i 11 gde su dobili iskorišćenje između 25 i 30% što je identično kod korišćenja Reni-Ni kao katode[96-97]. Postoji nekoliko patenata[98-102] u kojima su optimizovani različiti katodni materijali, konstrukcije reaktora i pomoćne opreme za sintezu i prečišćavanje sorbitola.

Ustanovljeno je da na iskorišćenje struje po sorbitolu utiču gustina struje, sastav katolita, temperatura, katodni materijal, propustljivost dijafragme (membrane), itd. Wolfrom sa saradnicima[103] je proučavao elektrohemijsku redukciju D-glukoze pri blagim alkalnim uslovima ($\text{pH} = 7-10$) i temperaturi rastvora ispod $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ustanovili su da se dobijeni proizvod satoji od sorbitola, sa malom količinom D-manitola ($< 1\text{ mas.}\%$) 2-dezoksisorbitola ($< 5\%$), 1-dezoksisorbitola, 2-dezoksi-D-manitola i određen procenat heksitola nepoznate strukture.

Relativne količine sorbitola i manitola, dobijene neposrednom redukcijom D-glukoze mogu da variraju sa promenom koncentracije OH^- jona u katolitu. Sa povećanjem koncentracije hidroksilnih jona konstatovano je da se prinos materijala povećava, a prinos sorbitola smanjuje. Znajući da se u vodenim alkalnim rastvorima odigrava izomerizacija D-glukoze do D-fruktoze i D-manoze, lako je objasniti postojanje izolovanih proizvoda sve tri vrste pri redukciji D-glukoze. Sorbitol nastaje redukcijom D-glukoze i D-fruktoze, a manitol redukcijom D-fruktoze i D-manoze.

Očigledno je da se D-glukoza, kao i drugi saharidi pretvaraju redukcijom u brojne proizvode i da sastav dobijenih proizvoda zavisi od relativne brzine izomerizacije i brzine

redukcije. Uz alkalne rastvore, redukcija se može odvijati i u kiselim elektrolitima ($\text{pH} = 1,5 - 7$) koristeći Na_2SO_4 i sumpornu kiselinu[104].

Smanjeno iskorišćenje struje koje se dobija pri redukciji D-glukoze, na elektrodi od Raney-Ni, je prvenstveno posledica formiranja 2-dezoksisorbitola (5-10 mas. %). U toku elektrolize dolazi do formiranja fruktoze uz pomoć bazno katalizovane izomerizacije D-glukoze, dok se 2-dezoksisorbitol formira u sledećem stupnju redukcijom D-fruktoze na elektrodi. Smanjenje intenziteta nastajanja D-fruktoze se može suzbiti promenom pH vrednosti rastvora i korišćenjem protočnih reaktora, gde je vreme kontakta supstance sa elektrodom od Raney-Ni relativno malo.

U procesu katalize aglomeracija metalnog katalizatora i trovanje Raney-Ni su dva važna i dobro poznata deaktivaciona mehanizma[105]. Park i saradnici[106] su detaljno proučavali iskorišćenje struje po nastalom sorbitolu, pri elektrohemijskoj redukciji D-glukoze na Raney-Ni praškastoj elektrodi i ustanovili da iskorišćenje struje posle izvesnog vremena sa početnih 100% opadne na 50%. Elektroda od 10 g Raney-Ni praha je bila smeštena u prostoru koji je sa jedne strane bio ograđen polipropilenskom mrežicom, a sa druge strane staklenom fritom. Električni kontakt je bio ostvaren preko niklene šipke. Razlog smanjenju iskorišćenja struje autori objašnjavaju zagađenošću elektrode Raney-Ni i sukcesivno povećanim izdvajanjem vodonika. Sa povećanjem izdvajanja vodonika uočene su i fizičke promene na praškastoj Raney-Ni elektrodi. U početku ona je bila fino rasprostranjen prah Raney-Ni prerastao je u veće čestice i postao je svetlije boje. Da bi se povratilo početno iskorišćenje struje potrebno je izvršiti ispiranje Raney-Ni elektrode sa rastvorom NaOH (17mas. %) u trajanju od 90 min ili uz pomoć mlečne kiseline na 50°C u trajanju od 10 min.[107]. Ispitivani su i efekti promene koncentracije D-glukoze i gustine struje na iskorišćenje struje po sorbitolu. Visoka iskorišćenja su postignuta pri koncentraciji D-glukoze od 1.6 mol dm^{-3} i upotrebom malih gustina struje ($< 500 \text{ mA}$ po 10 g Raney-Ni). U nizu radova[108-113] je pokazano da katalizatori sa malom prenapetošću za izdvajanje vodonika, kao što je Raney-Ni i Pt, mogu uspešno da hidrogenuju organska jedinjenja. Jokić i saradnici[114] su proučavali redukciju D-glukoze na titanskoj elektrodi sa elektrokatalitičkom prevlakom $\text{MoFe}_{3-x}\text{Pt}_x$ i dobili visoka iskorišćenja struje po sorbitolu pri relativno malim gustinama struje (do 10 mA cm^{-2}). Današnji pristup ovom problemu se sastoji u korišćenju katoda sa niskom prenapetošću za reakciju izdvajanja vodonika kao što su legure Ti i Ni (Ti_3Ni , Ti_2Ni , TiNi , TiNi_2 , TiNi_3 , TiNi_4)[115,116]. Za legure Ti_2Ni i TiNi dobijena su iskorišćenja struje po sorbitolu od oko 13% pri gustini struje od 5 mA cm^{-2}

Uticaj sastava elektrolita na iskorišćenje struje po sorbitolu, kao i ostali uslovi korišćeni u eksperimentima u literaturi, dati su u tabeli 2.10.

Tabela 2.10. Uslovi za elektrohemijsku reakciju D-glukoze dobijeni iz literature

red. br.	elektrodni materijal	poč.konc. glukoze /mol dm ⁻³	t/°C	pH	pomoćni elektrolit/mol dm ⁻³	j ili E	η _c /%	lit.
1.	Reni-Ni prah	1.6	60	5-7	0.4 CaBr ₂	500mA na 10g	79	96
2.	Reni-Ni prah	1.6	60	7	0.4 CaBr ₂	10mA na 10g	95	96
3.	Pb/Hg	0.8	20-30	11	NaBr	-2.1V (SCE)	27	97
4.	Zn/Hg	1.6	20-30	11	NaBr	-1.95 V (SCE)	35	97
5.	Hg	0.8	20-30	11	Et ₄ NBr	-2.2V (SCE)	46	97
6.	Cd/Hg	0.8	20-30	11	NaBr	-2.0V (SCE)	14	97
7.	Zn/Hg	0.8	55	7	0.4 CaBr ₂	-1.7V (SCE)	20	98
8.	Reni Ni	1.6	60	7	0.4 CaBr ₂	200mA na 2g	83	96
9.	Cd	0.83	20	3	0.02ZnSO ₄	20mA/cm ²	10	94
10.	Pb/Hg	0.83	20	3	0.02 ZnSO ₄	20mA/cm ²	16	94
11.	Ni	0.83	20	3	0.02 ZnSO ₄	20mA/cm ²	0	94
12.	Zn	0.83	20	3	0.02 ZnSO ₄	20mA/cm ²	18	94
13.	Cd	0.83	20	11	0.02 ZnSO ₄	20mA/cm ²	12	94
14.	Pb/Hg	0.83	20	11	0.02 ZnSO ₄	20mA/cm ²	22	94
15.	Zn	0.83	20	11	0.02 ZnSO ₄	20mA/cm ²	25	94
16.	Ni	0.83	20	11	0.02 ZnSO ₄	20mA/cm ²	0	94
17.	Pb	1.0	30	-	0.1Na ₂ SO ₃	32mA/cm ²	96*	93
18.	Pb	1.0	28	-	0.1Na ₂ SO ₄	32mA/cm ²	65*	93
19.	Pb/Hg	1.8	30	7-10	0.5Na ₂ SO ₄	-1.5 -1.7V (SCE)	56	93

*Odnosi se na procentni sastav dobijenog proizvoda

Iz tabele 2.10 se može zaključiti da se optimalni prinos dobija pri radu na srednjim temperaturama rastvora (20-30 °C), malim gustinama struje, pH vrednosti rastvora od 8 do 10, i katodama kod kojih je visoka prenapetost za reakciju izdvajanja vodonika (neželjena sporedna reakcija). Glavni uzroci malog iskorišćenja struje su odigravanje reakcije izdvajanja vodonika i redukcije fruktoze.

Zahvaljujući razvoju jonoizmenjivačkih membrana i da bi se povećala ekonomičnost procesa, sinteza sorbitola se ostvaruje uz istovremenu sintezu i glukonske kiseline. Glukonska kiselina se dobija posrednom oksidacijom glukoze sa bromom dobijenim oksidacijom Br⁻ jona na anodi. Kao osnovni elektrolit se koristi NaBr i CaBr

2.4.3.1 Katodni materijali

Smirnova i Kovačenko[119] su podelili katodne materijale u tri kategorije. Prva kategorija su materijali sa visokom prenapetošću za reakciju izdvajanja vodonika (Pb, Hg, Zn-Hg, Pb-Cu, Sn-Hg, Sn, In, Te, Ga, Bi). Druga grupa uključuje Cu, Ag, Ge, C, Tl, Cu-Sn, Ce-Pb. Treća grupa metala su Pt, Ni, Al, Co. Iskorišćenje struje za redukciju organskih materijala za prvu grupu materijala je 40 do 70%, za drugu od 15 do 30% i za treću grupu je između 3 i 7%.

Za redukciju D-glukoze korišćeni su razni elektrodni materijali i to samo oni sa visokom prenapetošću izdvajanja vodonika (Pb, Th, Cd, Zn) i njihovi amalgami. Amalgamisana olovna elektroda se slično ponaša kao i živina. U slučaju kad se reakcija odigrava na amalgamu postoji mogućnost da se na površini elektrode stvori sloj natrijum-amalgama koji zatim sekundarno razlaže vodu i daje atomski vodonik[124]. Natrijum hidroksid koji se dodaje u elektrolit ima trostruko dejstvo. Prvo da u alkalnoj sredini potencijal izdvajanja vodonika pomeri ka negativnijim vrednostima, drugo da uspori razlaganje natrijum amalgama sa elektrode i treće da ravnotežu između poluacetalnog i aldehidnog oblika glukoze pomeri ka aldehidnom obliku.

Rastvorljivost metala u živi pri stvaranju amalgama varira u vrlo širokim granicama[117] što se objašnjava položajem metala u periodnom sistemu i njihovim temperaturama topljenja. Što je viša temperatura topljenja metala to je njegova rastvorljivost u živi manja. Za metale sa temperaturom topljenja od 300 do 400 °C rastvorljivost iznosi oko 1 mas %. Za temperature topljenja metala veće od 1000 °C rastvorljivost ne prelazi 0.1 mas %.

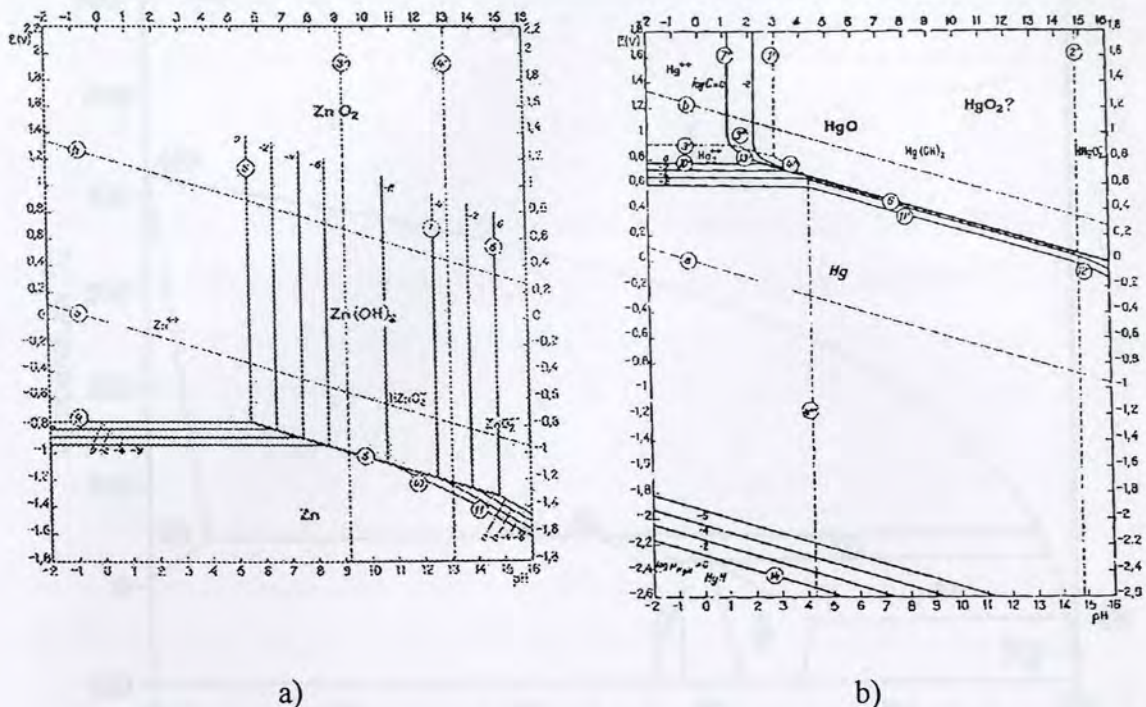
Različito rastvaranje metala u živi može biti objašnjeno jačinom veze između atoma rastvorenog metala i atoma žive. Što je jača međuatomska veza u metalu to je stabilnija kristalana rešetka metala što ima za posledicu manju rastvorljivost metala u živi.

Metale možemo podeliti prema njihovoj brzini rastvaranja u živi na četiri grupe. Prvoj grupi pripadaju alkalni i zemnoalkalni metali (litijum, natrijum, kalijum, rubidijum, cezijum, kalcijum, stroncijum, barijum). Ovoj grupi pripadaju i neki elementi iz grupe retke zemlje (lantan, cerijum). Svi ovi metali formiraju sa živom relativno čvrsta jedinjenja. Prenapetost za izdvajanje vodonika na ovom tipu amalgama se ne razlikuje mnogo od prenapetosti izdvajanja vodonika na živi.

U drugu grupu amalgama spadaju cink, olovo, kadmijum, talijum, kalaj, indij, bizmut, zlato, srebro, bakar, aluminijum i galijum. Svi ovi metali se lako amalgamišu i dobro rastvaraju u živi, a prenapetost za izdvajanje vodonika na amalgamisanom metalu se neznatno menja.

Treću grupu čine gvožđe, nikl, kobalt, titan, cirkonijum, vanadijum, nijobijum, hrom, molibden, volfram, renijum, platina, iridijum, osmijum, rodijum i rutenijum. Niska prenapetost za reakciju izdvajanja vodonika, koja je karakteristična za ovu grupu metala, naglo raste sa njihovim amalgamisanjem. U četvrtu grupu spadaju arsen, germanijum, berilijum, telur, selen, bor i nekoliko drugih elemenata koji se ne rastvaraju u živi i ne grade amalgame.

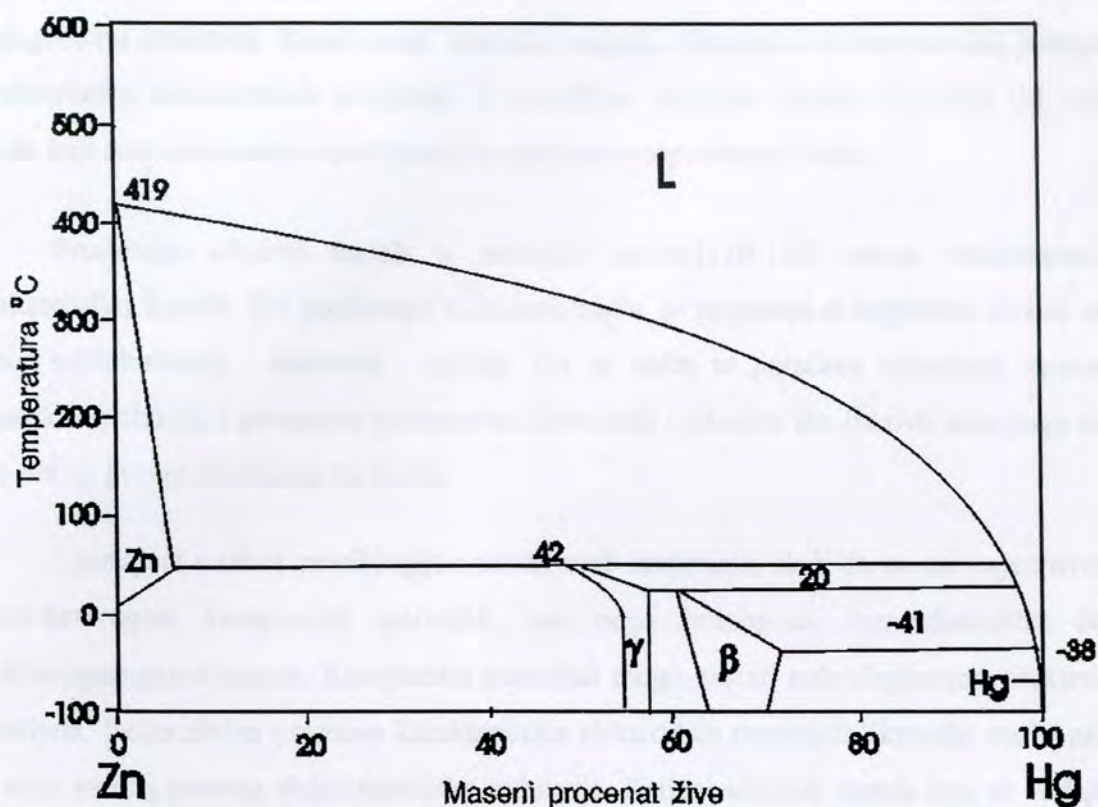
Metali su kao katodni materijal uglavnom nepostojani i podležu koroziji u vodenoj sredini i nizu organskih rastvarača, pri čemu se korozija u vodenoj sredini odvija uz izdvajanje vodonika. Taj proces u mnogome zavisi od pH-vrednosti rastvora i prirode metala. Termodinamička postojanost metala u funkciji pH je poznata gotovo za sve metale i određuje se iz Purbeovih (Purbaix) dijagrama[118]. Purbeovi dijagrami za Zn i Hg su dati na slici 2.24.



Slika 2.24. Termodinamička postojanost cinka (a) i žive (b) u zavisnosti od potencijala i pH rastvora

Sa dijagrama (Sl. 2.24) se može zaključiti da je živa stabilna u širokom opsegu potencijala i pH vrednosti, a cink je nestabilan u kiselim i veoma baznim rastvorima, dok je u blago baznim rastvorima (pH između 8 i 10) u pasivnom stanju. Metalni cink je postojan jedino pri znatnoj katodnoj polarizaciji u širokoj oblasti pH vrednosti.

Razlika između termodinamičke postojanosti i ponašanja metalnih materijala u realnom vremenu je posledica postojanja pasivnog filma na površini metala i prenapetosti za reakciju izdvajanja vodonika. Zato, u neutralnim rastvorima, kao katode se mogu koristiti gotovo svi poznati metali. Izuzetak čine alkalni i zemnoalkalni metali i neki lantandi. Oni se, međutim, mogu koristiti kao amalgami. Cink i živa formiraju leguru sa međufazama koja ima osobine i čvrstih rastvora i hemijskih jedinjenja[119] Dvokomponentna legura Zn/Hg, prema dijagramu stanja prikazanom na Sl. 2.25, sadrži u veoma malom opsegu koncentracija čiste metale Zn i Hg. U leguri čiji je sadržaj cinka između 54 i 56 mas. % postoji homogena oblast γ faze. Druga homogena oblast se javlja između 64 i 70 mas. % Zn što odgovara β fazi.



Slika 2.25. Dijagram stanja legure Zn-Hg

Rastvorljivost Zn u Hg na sobnoj temperaturi (u mas. %) je 1.8 % (5.3 at.), na 15-18 °C, 2-2.1 na 20 °C (ili 5.85-6.15 at.), 2.2 na 20 °C (6.4 at) i 1.99 na 20 °C (5.83 at.). Eutektička tačka je utvrđena na 0.56 % Zn (1.70 at.), -41.6°C. Pretpostavke o postojanju Hg_2Zn_3 i $HgZn_2$ su bile zasnovane na ne sasvim proverenim dokazima dok noviji radovi sugerišu postojanje ovih prelaznih faza. Legura sa 10 % Zn (masenih) pokazuje da niža tačka transformacije leži u uslovima koji se približavaju ravnotežnim na 19-20 °C i gornja tačka na 42.9 °C. Granica β i γ faza je zasnovana na prelomima isoterme. Nije sigurno da ova granica faza predstavlja ravnotežnu liniju pošto je potrebno vrlo dugo vremena za kompletiranje peristatičke reakcije na 43 °C

Difrakcijom X zraka je utvrđeno postojanje jedne od dve prelazne (ili međufaze) faze na sobnoj temperaturi, dok je druga stabilna na nižim temperaturama od sobne. Linije ove faze se mogu uočiti na fotogramima legura sa 65-90% at. Zn i 51-88 at.% Zn. Sastav ove faze se pretpostavlja da odgovara $HgZn_3$ ili Hg_3Zn_8 (72.73 at. %Zn).

Rastvorljivost Hg u Zn je 13 at.%Hg. Parametar kristalne rešetke pokazuje ovu rastvorljivost kao 2-3at.%Hg. Kristalna struktura β faze je nepoznata a γ faza verovatno ima

heksagonalnu strukturu. Kada metali hemijski reaguju, formiraju se intermetalna jedinjenja. Karakteristika intermetalnih jedinjenja je specifična kristalna rešetka (različita od rešetki metala koji čine intermetalno jedinjenje) sa uređenim rasporedom atoma.

Prodiranje alkalnih metala u materijal katode[120-123] menja elektrohemijsku karakteristiku katode. Pri prodiranju natrijuma naglo se pomeraju u negativnu stranu tačke nultog naelektrisanja katodnih metala. Na taj način se pojačava adsorpcija neutralnih organskih molekula i povećava prenapetost izdvajanja vodonika što izaziva smanjenje struje koja ide na proces izdvajanja vodonika.

Uzimajući u obzir morfologiju i sastav ovih materijala, sledi da su oni najverovatnije mikro-heterogeni kompozitni materijali, pre nego homogene, termodinamički dobro karakterisane prave legure. Kompozitni materijali mogu nastati mikrolegiranjem elektrodnih materijala. Ireverzibilna promena karakteristika elektrodnih materijala (katode) može nastati i u toku samog procesa elektrohemijske redukcije. Katjoni alkalnih metala koji se dodaju da povećaju provodnost elektrolita mogu da, pri određenim uslovima, reaguju sa elektrodama (katodama ili anodama).

Pri ispitivanju materijala katode upoređuju se reverzibilni oksidaciono - redukcionu potencijali i kinetički parametri istraživane reakcije i reakcije oksidacije metala elektrode. Elektroдни procesi često se usložnjavaju istovremenim odigravanjem paralelnih reakcija. Jedna od takvih reakcija može biti i razelektrisanje molekula rastvarača. Kao sredina najviše se koriste vodeni rastvori pa reakcija izdvajanja vodonika obično prati glavni katodni proces, učestvuje u njemu i utiče na njegovu brzinu i smer

2.4.3.2. Anodni materijali

Izbor materijala koji se koriste kao anode u procesima elektrohemijske sinteze znatno je otežan, jer pri anodnoj polarizaciji većina metala podleže procesu rastvaranja. Kao materijali za anodu mogu poslužiti samo oni materijali koji ostaju stabilni u oblasti potencijala izdvajanja kiseonika na njima. U takvim uslovima mogu se koristiti sledeći materijali: platina, zlato, grafit i viši oksidi nekih metala (PbO_2 , MnO_2), a u novije vreme i DSA (tzv. dimenziono stabilne anode). Površinski oksidi igraju važnu ulogu u anodnoj

oksidaciji organskih supstanci[125-127]. Osim hemijske postojanosti ovi metali moraju posedovati visoku električnu provodljivost.

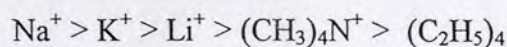
2.4.3.3. Rastvarači

Rastvarači, koji se koriste u procesima elektrohemijske sinteze, moraju odgovarati sledećim zahtevima.

- 1) rastvarač mora biti postojan u oblasti potencijala, neophodnog za odigravanje procesa redukcije ili oksidacije datog organskog jedinjenja;
- 2) u rastvaraču se moraju dobro rastvarati elektroprovodljivi dodaci da bi se formirali rastvori koji moraju imati dovoljno visoku elektroprovodljivost;
- 3) rastvarač mora dobro da rastvara organsku supstancu, koja podleže elektrohemijskoj sintezi.

2.4.3.4. Osnovni elektroliti

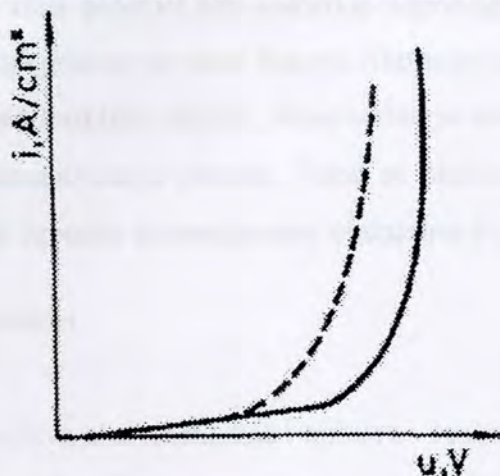
Dobra rastvorljivost mnogih neorganskih soli i dovoljno visoka elektroprovodljivost njihovih rastvora postiže se korišćenjem rastvarača sa visokom dielektričnom konstantom. Za pripremanje rastvora bliskih neutralnom pH, obično se primenjuju sulfati, fosfati, perhlorati, tetraborati i hloridi baznih metala. Osim toga, uspešno se koriste soli baznih metala, supstituenti amonijaka i razne aromatične sulfokiseline. Na tok reakcije elektrohemijske transformacije organskih supstanci bitan uticaj pokazuje priroda katjona. Pri redukciji organskih supstanci koje se teško redukuju, katjoni se mogu razelektirisavati na katodi, obrazujući amalgame na živinim elektrodama. Brzina stvaranja amalgama smanjuje se u sledećem nizu katjona.



Veliki i slabo hidratizovani joni adsorpcijom na površini anode otežavaju izdvajanje vodonika pa prenapetost izdvajanja vodonika raste.

2.4.3.5. Potencijal elektrode i gustina struje

U ireverzibilnim sistema koji se susreću u procesima elektrosinteze potencijal elektrode tokom reakcije se određuje termodinamičkim parametrima sistema i zavisi od niza faktora kao što su. materijal elektrode, priroda rastvarača, gustina struje, itd. Veza između potencijala elektrode i gustine struje obično se izražava polarizacionom krivom (Sl.2.26).



Slika.2.26. Tipična polarizaciona kriva u rastvoru osnovnog elektrolita (—) i polarizaciona kriva osnovnog elektrolita sa dodatkom organskog jedinjenja (---)

Dodavanje u rastvor organske supstance, koja učestvuje u elektrohemijском procesu, dovodi do pomeranja elektrodnog potencijala (depolarizacija), kao što je na Sl. 2.26 naznačeno isprekidanom linijom. Kao katodni depolarizatori[128-131] mogu poslužiti sva organska jedinjenja koja se mogu redukovati na katodi. Depolarizacijom se menja potencijal elektrode pa se proces izdvajanja gasa može zameniti procesom redukcije ili oksidacije. Veličina pomeranja potencijala elektrode u znatnom stepenu zavisi od koncentracije organske supstance u rastvoru.

2.4.3.6. Temperatura

Temperatura ima znatan uticaj na kinetiku redukcije organskih jedinjenja. S porastom temperature raste brzina depolarizacije, a isto tako raste i brzina difuzije depolarizatora prema katodi. S druge strane, prenapetost vodonika opada sa porastom temperature, pa temperatura utiče na promenu potencijala katode pri konstantnoj gustini struje. Povećanje temperature elektrolita dovodi i do porasta koeficijenta difuzije, što

olakšava dostavljanje reagujućih komponenti do površine elektrode, što omogućava korišćenje većih gustina struje. Sa povećanjem temperature dolazi do povećanja elektroprovodljivosti rastvora i sniženja njegove viskoznosti. Takođe, prenapetost vodonika i kiseonika sa povećanjem temperature se smanjuje. Zato se često pri visokim temperaturama reakcija odigrava tako da se kao produkti dobijaju oksidovane ili redukovane vrste. Sniženje temperature prostora oko elektrode doprinosi povećanju stabilnosti radikala što dovodi do povećanja prinosa po struji dimera. Ako su polazne supstance i produkti njene transformacije dovoljno termički stabilni, svrsishodno je onda voditi proces pri povećanoj temperaturi u cilju intenziviranja procesa. Tako se oksidacije naftalina, antrahinona, α -naftola i piridina mogu izvoditi pri temperaturi elektrolita do 110 °C [91].

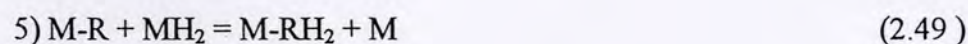
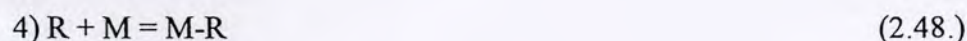
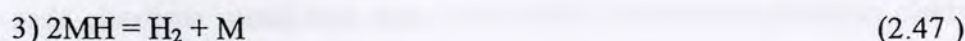
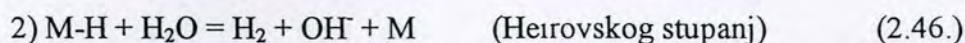
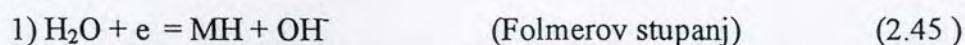
2.4.3.7 Katalizatori

Katalitička svojstva elemenata, kao i njihova reakciona sposobnost, određuju se njihovom elektronskom konfiguracijom i slede periodična svojstva. Čitava heterogena kataliza (reakcija hidrogenovanja), kao i sama katodna reakcija izdvajanja vodonika, zavise od entalpije adsorpcije H - adatomska na površini supstrata.

U tom smislu, elementi prelazne grupe metala sa polupopunjenim d-orbitalama u osnovnom stanju karakterišu se snažnom hidridnom vezom H-adatomska, koja se teško raskida, pa je intermedijer (M-H) suviše spor za reagovanje. Na drugoj strani, d-metali sa popunjenom d-orbitalom nemaju slobodnih mesta za adsorpciju i vezivanje H-adatomska, te samim tim što je ova veza slaba, intermedijer (M-H) suviše kratko postoji da bi mogao da učestvuje u daljem prenosu atoma vodonika prilikom hidrogenovanja ili katodnog izdvajanja molekula vodonika. Negde u sredini periodnog sistema nalaze se elementi prelazne grupe sa delimično sparenim d-poluorbitalama. Ovi d-metali ispoljavaju srednje vrednosti entalpija adsorpcione veze H-adatomska, i srednju jačinu veze, te saglasno principu Sabatier-a u katalizi, ispoljavaju i najveću katalitičku aktivnost[132].

2.4.3.8. Mehanizam reakcije elektrohemijske hidrogenacije

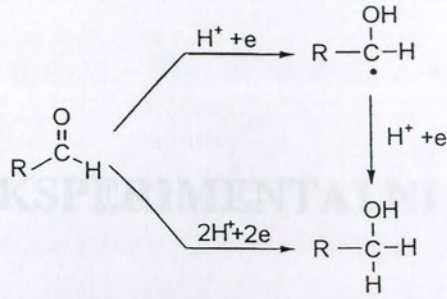
Reakcija elektrohemijske hidrogenacije, ECH, je konkurentna sa RIV koja rezultira elektrohemijskom ili hemijskom desorpcijom vodonika. Jedan od mogućih mehanizama ovih reakcija može se predstaviti jednačinama[133]:



Iako su ovi reakcioni putevi prihvatljivi i dalje nisu na zadovoljavajući način rasvetljeni mehanizam i kinetika tih reakcija. U literaturi[128,129] u većini slučajeva, je nađeno da se RIV na Reni-nikal katodi odigrava po Folmer-Heirovski reakcionom mehanizmu. Međutim, u tom slučaju, nemoguće je ukazati na spor stupanj zato što postoje dva ekvivalentna rešenja, u kojima se kinetički parametri za reakcije Folmera i Heirovskog mogu međusobno zameniti (tj ne mogu se razlikovati).

Pokazano je da kod redukcije organskih supstanci stupanj koji određuje brzinu ukupne reakcije izdvajanja vodonika je stupanj Heirovskog u Folmer-Heirovski reakcionom mehanizmu[133].

Kinetika elektrohemijske reakcije redukcije aldoheksoza još uvek nije u potpunosti razjašnjena prvenstveno zbog kompleksnosti reakcije. Neki autori[133] smatraju, na osnovu do sada obavljenih istraživanja, da je mehanizam elektrohemijske redukcije glukoze sličan mehanizmu reakcije redukcije malih organskih molekula i da se odvija po tipu radikala što je shematski prikazano na slici 2.27

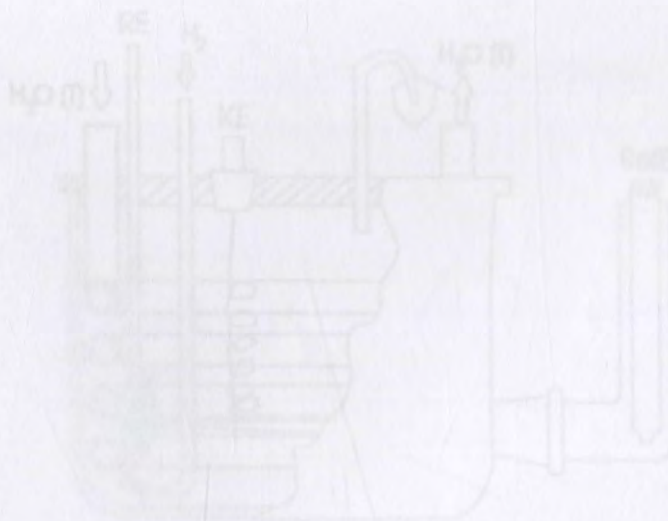


Slika 2.27 Stupnjevi redukcije D - glukoze do D - sorbita

Sva do sada obavljena istraživanja nisu u potpunosti razjasnila mehanizam elektroredukcije D glukoze.

3.1. Čelija za elektrohemijska merenja

Sva ispitivanja u ovom radu ostvarena su u ćeliji prikazanoj na slici 3.1. Odešjak referentne elektrode je odvojen separatorima od sinterovanog stakla od odeljka pomoćne i radne elektrode.



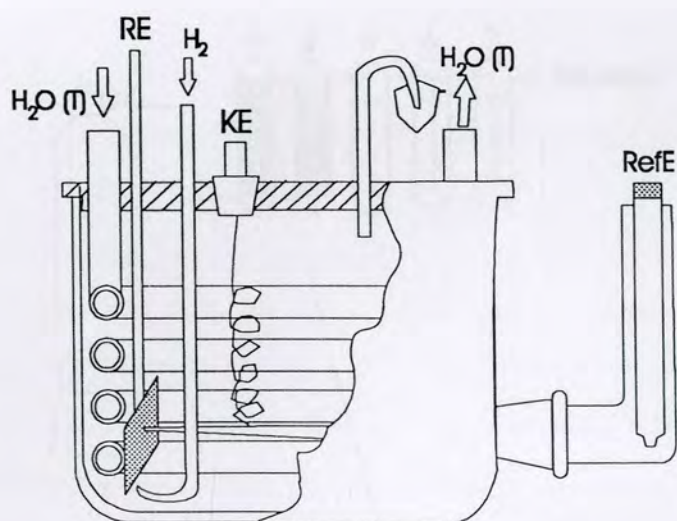
Slika 3.1. Shematski prikaz ćelije za elektrohemijska merenja

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrohemijska redukcija glukoze je ispitivana na elektrodi od amalgamisanog cinka u puferovanim vodenim rastvorima pri temperaturama od 25 do 50 °C. Kinetika elektrohemijske redukcije glukoze je ispitivana primenom tehnika stacionarne voltametrije i spektroskopijom elektrohemijske impedancije. Određivano je i iskorišćenje struje indirektnom tehnikom, merenjem zapremine izdvojenog vodonika na različitim gustinama struje. Sastav radne elektrode je određivan difrakcijom X zraka, a sastav dobijenih produkata elektrolitičke hidrogenacije je određivan tečnom hromatografijom.

3.1. Čelija za elektrohemijska merenja

Sva ispitivanja u ovom radu ostvorena su u ćeliji prikazanoj na slici 3.1. Odeljak referentne elektrode je odvojen separatorima od sinterovanog stakla od odeljka pomoćne i radne elektrode.



Slika 3.1 Shematski prikaz ćelije za elektrohemijska merenja

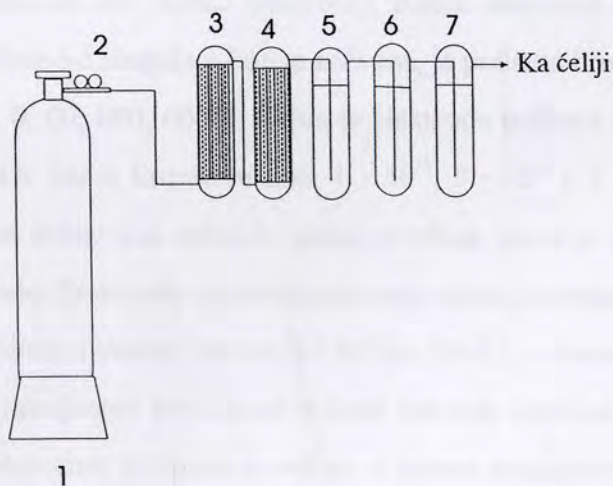
Radna elektroda je bila kvadratnog oblika, od cinka ili cink amalgama, ukupne površine 1cm^2

Pomoćna elektroda je bila žica od platine, prečnika 0.3 mm.

Kao referentna elektroda u svim merenjima korišćena je zasićena kalomelska elektroda (ZKE). Referentna elektroda je preko Haber-Luginove kapilare na uobičajen način bila u vezi sa radnom elektrodom.

Konstrukcija ćelije prilagođena je merenjima kinetike elektrohemijskih reakcija koje se odigravaju isključivo pod aktivacionom kontrolom.

Aparatura za prečišćavanje vodonika prikazana je na Sl. 3.2. Vodonik (Tehnogas, Beograd), iz boca pod pritiskom od 150 bara (1) preko redukcionih ventila (2) prolazi prvo kroz kolone (3,4) sa koloidnim bakrom nanetim na dijatomejsku zemlju (proizvođač katalizatora BASF, Nemačka) zagrejanu na oko $250\text{ }^\circ\text{C}$, gde se uklanjaju tragovi kiseonika u gasu. Zatim prolazi kroz kolone (5,6) sa molekulskim sitima (Union Carbide, Linde Division, SAD) tipa 4A i 13X, gde se uklanja vodena para i eventualni tragovi ostalih primesa u vodoniku. Na kraju prolazi kroz kolonu (7) sa staklenom vunom gde se zadržava prašina od molekulskih sita, ukoliko bi je struja gasa ponela sobom. Ovako prečišćen vodonik se preko priključnog mosta uvodi u ćeliju za merenja.



Slika 3.2. Aparatura za prečišćavanje vodonika

3.2. Rastvori

Svi eksperimenti su ostvareni u rastvoru gde je koncentracija glukoze i Na_2SO_4 menjana od 0.1 do 10 mol dm^{-3} . Rastvori korišćeni u eksperimentalnom radu, pravljene su od p.a. hemikalija. Hemikalije (Fluka) su rastvarane u deionizovanoj vodi (18M Ω) dobijenoj propuštanjem destilovane vode kroz uređaj za prečišćavanje vode (Milipore, SAD).

Sva merenja vršena su u blago baznoj ili blago kiselj sredini, pri čemu je vrednost pH rastvora na 298 K iznosila 4.4, 5.4, 8.0, 9.0, 10.0. Rastvori su puferovani za pH=4.4 (50 ml 0.1M $\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$ + 19.4 ml 0.1 M NaOH), za pH 5.4 ((50 ml 0.1M $\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$ + 43.7 ml 0.1 M NaOH), za pH=8 (50 ml 0.025M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 20.5 ml 0.1M HCl), za pH=9 (4.6ml 0.025M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 20.5 ml 0.1M HCl) i za pH=10 (50ml 0.025M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 18.3 ml 0.1M NaOH). Vrednost pH je merena digitalnim pH-metrom (Iskra).

3.3. Priprema radne elektrode

Elektrode su imale kvadratnu geometriju (površine 1 cm^2) čije su strane i kontakt sa bakarnom žicom bili izolovani akrilatnom masom "simgal" (ICN Galenika) koja je odabrana jer je inertna u rastvorima koji su korišćeni u eksperimentima. Ovako pripremljene elektrode su bile učvršćene u staklenu cev (nosač elektrode). Radna elektroda od cinka ili amalgama cinka, zajedno sa nosačem od simgala u koji je zalivena, je polirana brusnim papirima različite finoće zrna (200, 600, 0, 00, 000, 0000). Zatim je elektroda polirana na filcevima (Buechler Ltd.) sa pastom na bazi Al_2O_3 krupnoće zrna 1 $\cdot 10^{-5}$, 3 $\cdot 10^{-5}$ i 5 $\cdot 10^{-6}$ cm. Poliranje je izvođeno sve dok se ne dobije kao ogledalo sjajna površina, zatim je površina ispirana jakim mlazom destilovane vode. Elektroda od amalgamisanog cinka je formirana uranjanjem čiste i polirane elektrode od cinka u vodeni rastvor 0.1 M $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ u vremenskom trajanju od 60 sekundi. Elektroda sa razvijenom površinom je imala bakarnu mrežicu kao osnovu na koju je elektrohemijski nataložen cink razvijene površine, a potom amalgamisan po postupku kao i ravna elektroda cinka.

3.4. Priprema eksperimenta

Elektrohemijska ćelija je pre svakog eksperimenta prana u smeši koncentrovanih kiselina HNO_3 i H_2SO_4 , a zatim ispirana običnom vodom, destilovanom vodom i na kraju dejonizovanom vodom. U ćeliju je sipan sveže napravljen elektrolit kroz koji je u trajanju od 30 minuta prođivan prečišćen vodonik.

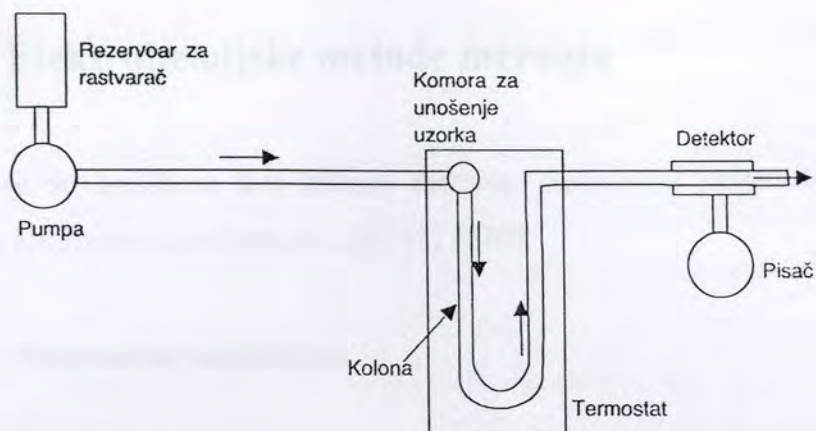
Za vreme svih eksperimenata elektrolit je temperiran sa tačnošću od ± 1 °C.

3.5. Iskorišćenje struje

Za određivanje iskorišćenja struje korišćena je metoda merenja zapremine izdvojenog vodonika. U rastvoru D-glukoze u osnovnom elektrolitu, reakcija elektrohemije redukcije glukoze (RERG) i reakcija izdvajanja vodonika (RIV) su konkurentne i jedino moguće reakcije u sistemu, pa pošto zbir njihovih iskorišćenja struje mora biti jednak 100 %, može se određivanjem iskorišćenja struje po jednoj, dobiti i iskorišćenje struje po drugoj reakciji. Ako se uzme da je sorbitol glavni proizvod RERG, onda će se dobiti iskorišćenje struje po sorbitolu.

3.6. Metoda tečne hromatografije

Hromatografija se uspešno primenjuje za određivanje sastava tečnosti, gasova i čvrstih uzoraka. Sa tečnom hromatografijom se mogu analizirati slabo isparive supstance, kao i one koje podležu termičkom razlaganju. Osnova tečne hromatografije sastoji se u razdvajanju tečne struje preko stacionarne faze [136,137]. Ukoliko je stacionarna faza čvrsta radi se o gasno-čvrstoj hromatografiji (G S C), dok u slučaju kada je stacionarna faza tečna, govori se o gasno-tečnoj hromatografiji (G L C). Širok raspon različitih tečnosti na temperaturama do 400 °C čini ovu metodu najrasprostranjenijom i najselektivnijom.



Slika 3.3. Shema aparature za tečnu hromatografiju

Postupak se sastoji u tome da se određena količina ispitivane smeše uvodi sa strujom rastvarača u hromatografsku kolonu (Sl. 3.3). Prolazom kroz kolonu smeša se deli između nepokretne (stacionarne) faze i struje inertnog rastvarača (pokretna faza). Noseći rastvarač ispira iz kolone pojedine frakcije koje prolaze kroz odgovarajući uređaj za merenje koncentracije (detektor). Detektori registruju promenu koncentracije razdvojenih sastojaka smeše u izlaznom rastvoru iz kolone. Izmerene vrednosti koncentracija komponenata zapisuju se u funkciji vremena pomoću pisaa i tako dobijeni integrisani rezultati se nazivaju hromatogramima. Vreme zadržavanja komponente u koloni karakteristično je za svaki sastojak, a visina krive i integrisana površina ispod nje proporcionalne su koncentraciji te komponente.

Ispitivanje sastava početnog rastvora i rastvora posle elektrohemijske sinteze ostvareno je pomoću tečnog hromatografa Hewlett-Packard HP 1090 koji je sadržao detektor HP 1037A Refractive Index Detector, kolonu Aminex HPX-42C Carbohydrate 300X7.8mm (Bio Rad, cat. number 125-0096). Kao rastvarač je korišćena destilovana dejonizovana voda. Protok kroz kolonu je bio $0.450 \text{ ml min}^{-1}$ na temperaturi od $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i sa injektovanom zapreminom uzorka od $10 \text{ } \mu\text{l}$.

3.7. Elektrohemijske metode merenja

U radu su korišćene dve metode merenja. stacionarna voltametrijia [138,139] i spektroskopija elektrohemijske impedancije [140] (SEI).

3.7.1. Stacionarna voltametrijia

U ovom radu korišćena je galvanostatska stacionarna voltametrijia za koju je blok shema mernog instrumenta prikazana na Sl. 3.4.



Slika 3.4. Blok shema mernog sistema za galvanostatsku stacionarnu voltametrijia

Kontrola ulaznog i izlaznog signala vršena je pomoću instrumenta potenciostat-galvanostat EG&G, model 273, Princeton Applied Research, SAD.

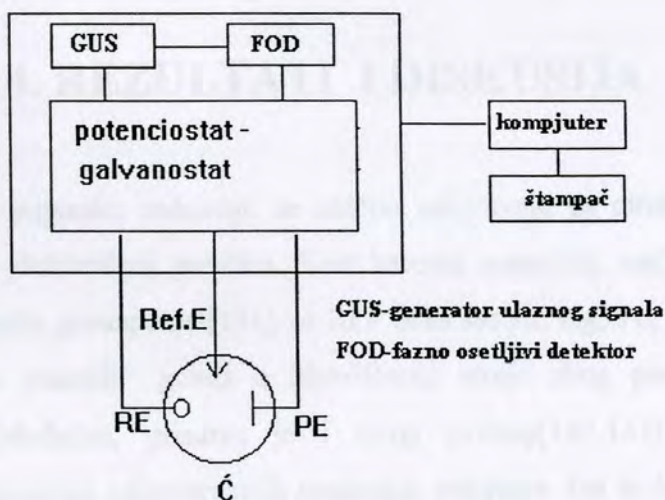
Vrednosti gustine struje radne elektrode kretale su se od 200 do 0.01 mA cm⁻², a stacionarne vrednosti potencijala beležene su najmanje 30 sekundi posle nametanja vrednosti gustine struje radnoj elektrodi. Gustina struje radne elektrode menjana je ručno, kao i registrovanje potencijala. IR-korekcija je vršena na osnovu merenja impedancije. Sva merenja su ostvarena na temperaturi od 25±1 °C, pri čemu je korišćen termostat firme VEB, Nemačka. Skup merenih vrednosti (I, E) obrađivan je kompjuterom Pentium Intel, 133MHz do konačnih rezultata uz pomoć programa ORIGIN 4.1

3.7.2. Spektroskopija elektrohemijske impedancije

Uređaj za analizu frekventnog odziva povezan je sa kompjuterom IBM PC 2, u kome su memorisani svi podaci merenja, a uz pomoć programa IDA kasnije je izvršena

kompletna obrada podataka merenja, njihovo fitovanje u odabrano ekvivalentno kolo i računanje konačnih rezultata.

U svakom pojedinačnom eksperimentu mereni su parametri koji određuju elektrohemijsku impedanciju ćelije, uz sistematsko variranje frekvencije, unutar opsega od 10^5 do 0.05 Hz. Korak promene vrednosti frekvencije iznosio je 10 tačaka po dekadi frekvencije i to idući od viših ka nižim frekvencijama. Ovim postupkom određivane su elektrohemijske impedance kada je radna elektroda držana na izabranim konstantnim vrednostima potencijala. Blok shema mernog sistema SEI prikazana je na slici 3.5.



Slika 3.5. Blok shema mernog sistema za SEI

3.8. Primena difrakcije X-zraka u ispitivanju sastava heterogenih katalizatora

Amalgamisana elektroda je ispitivana metodom rendgenske difrakcije na difraktomeru za prah Philips PW 1710 sa monohromatskim (grafit) $\text{Cu K}\alpha$ zračenjem. Uslovi snimanja bili su. 40kV, 30mA, raspon 2θ od 4 do 90°

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Reakcije elektro-organske redukcije se obično odigravaju sa direktnim prenosom elektrona reaktantu na elektrodnoj površini. Kao katodni materijal, najčešće se koriste metali koji poseduju visoku prenapetost[141] za RIV (kao što su: Hg, Pb, Cd, Zn i njihovi amalgami), kako bi se smanjili gubici u iskorišćenju struje zbog paralelene reakcije izdvajanja vodonika. Međutim, prisutan je i drugi pristup[142,143] u optimizaciji elektrokatalitičke hidrogenacije odgovarajućih organskih jedinjenja. On se bazira na primeni katalizatora sa visoko razvijenom površinom, koji poseduju veoma malu prenapetost za RIV, kao što su Raney-nikal i platinizirana platina. U ovom slučaju, adsorbovani vodonik, formiran razelektrisanjem vodoničnih jona ili molekula vode u hemijskom stupnju, reaguje sa adsorbovanim organskim molekulima (heterogena hemijska reakcija, HHR), pri čemu nastaje jedan ili više redukovanih proizvoda. Jedan deo adsorbovanog vodonika ne reaguje sa organskim molekulima već dolazi do paralelne reakcije izdvajanja gasovitog vodonika. Ova paralelna reakcija smanjuje iskorišćenje struje reakcije hidrogenacije organskog jedinjenja.

Brojna ispitivanja[144] su pokazala da elektrokatalizatori sa malom prenapetošću za RIV kao što su platina i paladijum na grafitu, platinizirana platina, Devarda bakar, Raney-nikal se mogu uspešno primeniti pri elektrohemijskoj hidrogenaciji različitih organskih jedinjenja, uključujući ketone, aldehide, nitro-jedinjenja, nitrile, aromatična jedinjenja i olefine[144-146].

Većina ispitivanja[145] reakcija elektrohemijskih redukcija polisaharida na metalima sa visokom prenapetošću za RIV je usmerena u pravcu optimizacije eksperimentalnih uslova kako bi se postiglo što veće iskorišćenje struje i selektivnost proizvoda. U dostupnoj literaturi gotovo da nema proučavanja koja su posvećena kinetici i mehanizmu elektrohemijske redukcije polisaharida.

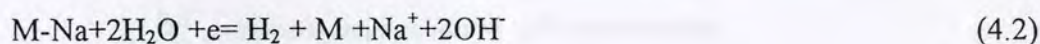
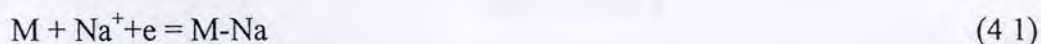
Stoga je cilj ovih ispitivanja bio da se detaljno prouči kinetika i mehanizam reakcije izdvajanja vodonika i reakcije elektrohemijske redukcije D-glukoze (RERG) na Hg-Zn amalgamu koji poseduje visoku prenapetost za RIV

Pošto RIV i RERG nisu nezavisne paralelne reakcije, već imaju zajednički stupanj elektrohemijsku adsorpciju vodonika, potrebno je odgovoriti na sledeća fundamentalna pitanja. i) po kom mehanizmu se odigrava RIV u odsustvu i prisustvu organskog jedinjenja (glukoze) i kako se kinetika RIV menja sa temperaturom i adsorpcijom organskog reaktanta i /ili proizvoda i ii) po kom mehanizmu se odigrava RERG.

4.1. Kinetika reakcije izdvajanja vodonika na Zn i Hg (Zn) elektrodama

U literaturi[146] su prisutna brojna ispitivanja RIV na Hg u kiseloj sredini i može se reći da je to verovatno najbolje ispitana elektrohemijska reakcija na navedenom metalu. Istovremeno se može konstatovati da je RIV na amalgamima veoma malo proučavana u neutralnim rastvorima. Izučavanja RIV na Zn u neutralnim rastvorima su uglavnom povezana sa korozionim ispitivanjima, tako da ima malo podataka o mehanizmu RIV na Zn.

U pogledu mehanizma RIV na metalima sa visokom prenapetošću za RIV, i istovremeno relativno niskom tačkom topljenja (Pb, Zn, Cd) prisutna su dva mišljenja. Jedna grupa autora[147] smatra da se reakcija odigrava preko razelektrisanja katjona soli (Na^+ , K^+ , Li^+ itd.), što bi odgovaralo depoziciji metala na podpotencijalima, prema sledećem reakcionom putu.



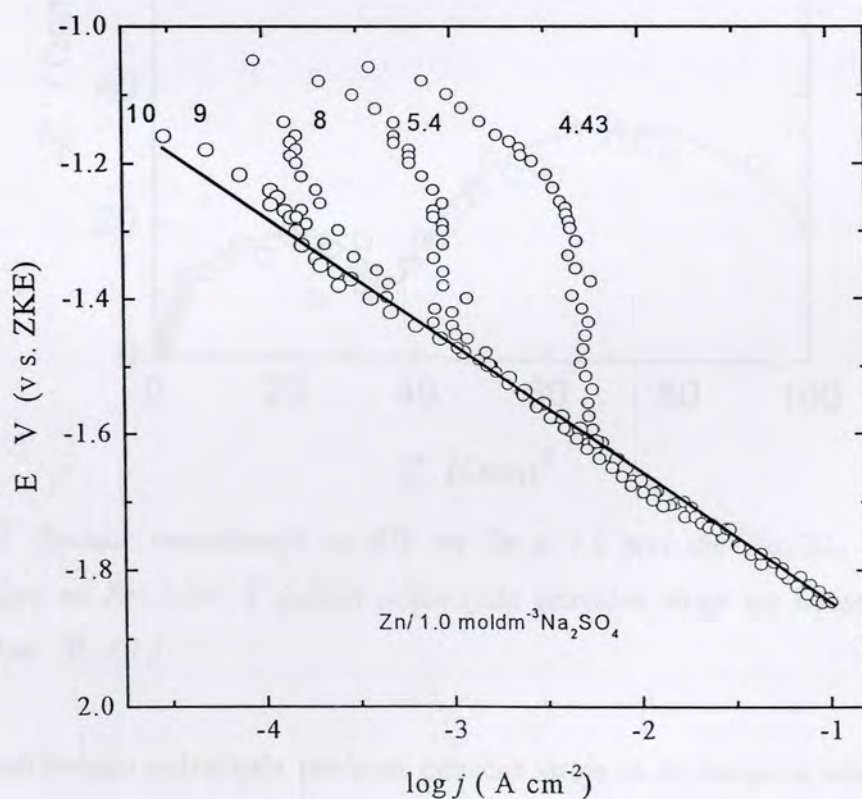
Druga grupa autora [148] smatra da se RIV odvija po klasičnom Folmer-Heirovski mehanizmu, pri čemu je Folmer-ov stupanj spori stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Stepenn pokrivenosti adsorbovanim vodonikom je veoma mali i važe Lengmir-ovi (Langmuir) uslovi adsorpcije.

Radi boljeg razumevanja mehanizma RIV na Hg-Zn amalgamu u neutralnoj sredini, navedena reakcija je ispitivana i na Zn primenom metode faradejske impedancije i metode stacionarne voltametrije.

4.1.1. Kinetika RIV na Zn

4.1.1.1 Polarizaciona merenja

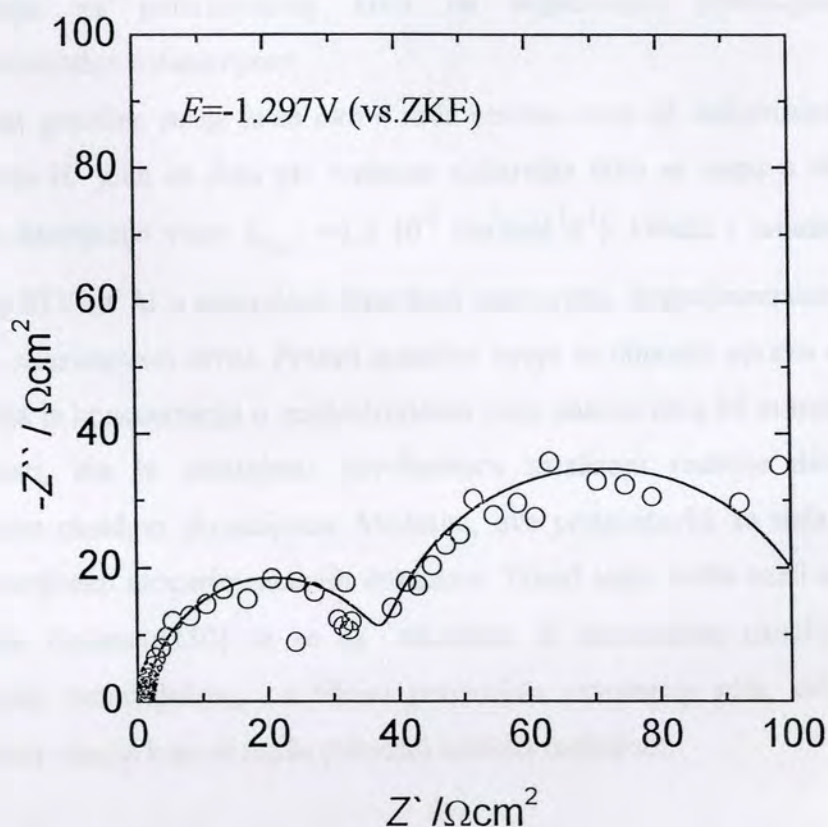
Na Sl.4.1 prikazane su polarizacione krive za RIV na Zn za različite vrednosti pH rastvora. Krive imaju složen oblik jer se pri nižim pH vrednostima uočava prisustvo "granične" struje u široj oblasti potencijala. Takođe, prisutne su i dve Tafelovske



Sl.4.1 Stacionarne polarizacione krive za RIV na Zn u 1 0 mol dm⁻³ Na₂SO₄ na 25 °C, snimljene pri različitim pH vrednostima.

oblasti sa nagibom pravih $E - \log j$ od $b_k \approx -0.12 \text{ V dek}^{-1}$. Analizom polarizacionih krivih može se uočiti nekoliko interesantnih efekata.

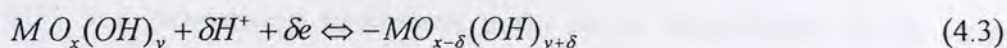
a) vrednost granične struje koja je prisutna pri $\text{pH} < 8.0$ je znatno veća od granične difuzione struje redukcije H^+ jona za datu pH vrednost u mirnom elektrolitu. Mešanjem elektrolita vrednost granične struje se ne menja. Oblik spektra impedancije u kompleksnoj ravni, snimljenog u oblasti potencijala granične struje, prikazan na Sl.4.2, nedvosmisleno ukazuje da se ne radi o graničnoj difuzionoj struji RIV,



Sl.4.2. Spektar impedancije za RIV na Zn u $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$, pri $\text{pH}=4.4$, snimljen na $E = -1.297 \text{ V}$ (oblast potencijala granične struje na krivoj polarizacije datoj na Sl. 4.1.)

b) pri zadržavanju potencijala vrednost granične struje se ne menja sa vremenom. Ovo ukazuje da se ne odigravaju reakcije elektrohemijske redukcije prisutnog hidroksida cinka na površini elektrode kao ni redukcija jona cinka nastalih korozijom elektrode na potencijalu otvorenog kola,

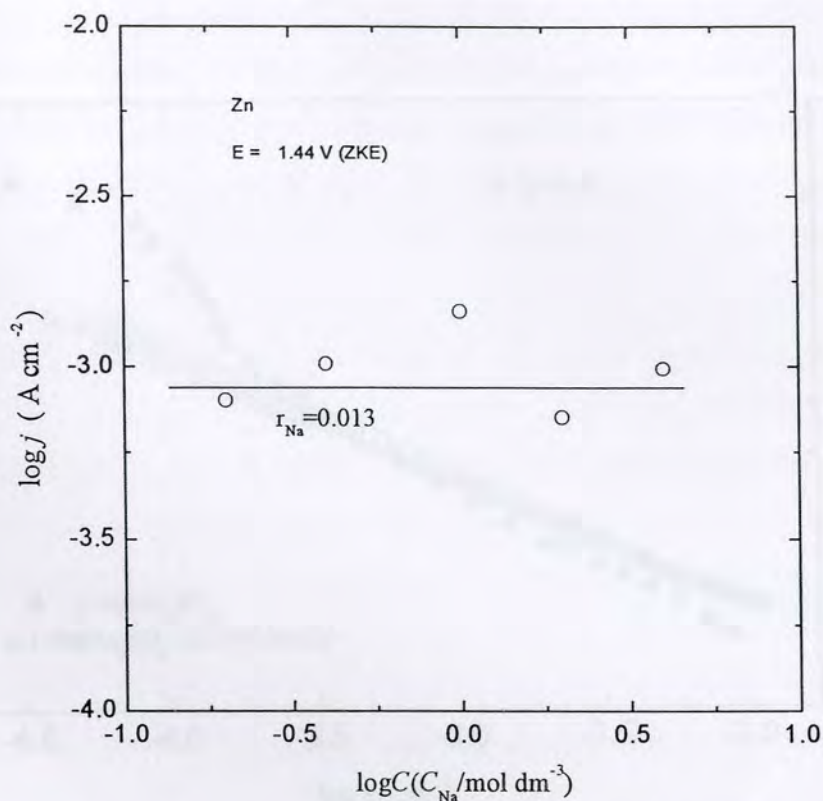
- c) ukoliko se pretpostavi mehanizam Folmer -Tafel za RIV, teorijski postoji mogućnost pojave granične reakcione struje usled spore reakcije rekombinacije adsorbovanih atoma vodonika na površini elektrode. Međutim, teško je pretpostaviti da se RIV odigrava po navedenom mehanizmu na Zn koji pripada metalima sa visokom prenapetošću za navedenu reakciju (može se očekivati veoma mali stepen pokrivenosti sa adsorbovanim vodonikom i Folmer-Heirovski mehanizam). Takođe treba istaći da, ukoliko bi eksperimentalno dobijena granična struja bila granična reakciona struja, onda bi bilo nemoguće ponovno uspostavljanje tafelovskog ponašanja na polarizacionoj krivi na negativnijim potencijalima, što je eksperimentalno ustanovljeno;
- d) vrednost granične struje je za oko 4 reda veličine veća od maksimalne vrednosti za redukciju H^+ jona za datu pH vrednost elektrolita (ako se uzme u obzir konstanta brzine disocijacije vode $k_{H_2O} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dražić i saradnici[149] su, u slučaju RIV na Al u neutralnim hloridnim rastvorima, eksperimentalno dobili veoma sličnu polarizacionu krivu. Pojavu granične struje su objasnili upravo redukcijom H^+ jona čija je koncentracija u prielektrodnom sloju znatno veća od normalno očekivane vrednosti, što je objašnjeno površinskom katalizom reakcije disocijacije vode prisutnim oksidom aluminijuma. Međutim, ova pretpostavka za sada nije praćena i odgovarajućim eksperimentalnim dokazima. Pored toga, treba uzeti u obzir i dobro poznatu činjenicu[150] da se na oksidima ili hidratizanim oksidima metala na katodnim potencijalima, u blizini potencijala otvorenog kola, odigrava reakcija redukcije oksida koja se može prikazati opštom reakcijom:



Tokom redukcije se smanjuje koncentracija H^+ jona, tj povećava se lokalno pH na oksidnoj međufazi (što je eksperimentalno i dokazano), a to je u suprotnosti sa predhodnom pretpostavkom o lokalnom povećanju koncentracije H^+ jona.

Imajući u vidu navedene činjenice, kao i predloženu mogućnost da se RIV odigrava na Zn uz učešće elementarnog stupnja razelektrisanja Na^+ jona (jed. 4.1), izvršena je serija ispitivanja kinetike RIV u rastvorima sa različitom koncentracijom Na_2SO_4 kao osnovnog elektrolita. Eksperimentalno određen red reakcije po Na^+ , $r_{Na^+} \approx 0.0$ (Sl.4.3)

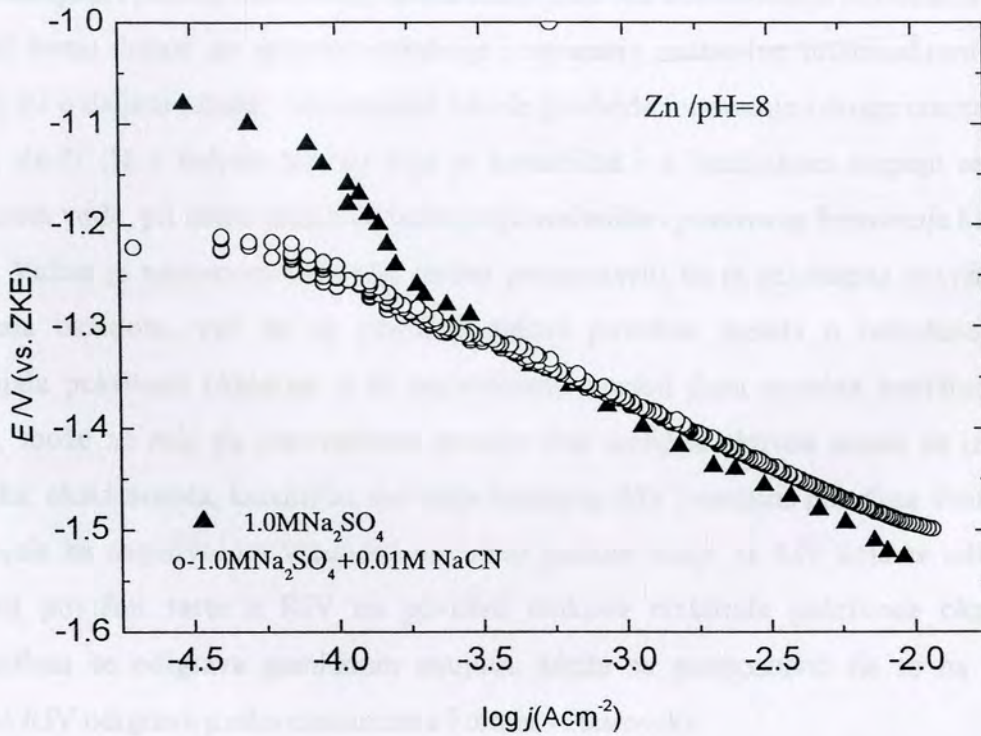
ukazuje da se RIV na Zn u neutralnim rastvorima ne odigrava po predloženom mehanizmu (4.1) i (4.2).



Sl.4.3. Red reakcije po Na^+ pri odigravanju RIV na Zn, određen na 25°C , $\text{pH}=8$, $E=-1,44\text{V}$ (vs.ZKE).

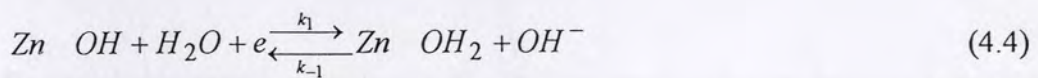
Analizom Pourbeovih (Pourbaix) dijagrama za Zn - H_2O sistem (Sl. 2.24a), a imajući u vidu činjenicu da na brojnim elektronegativnim metalima u neutralnoj sredini postoji mogućnost zadržavanja oksida ili hidroksida na površini čak i na potencijalima gde se odigrava RIV, kod razmatranja mehanizma pošlo se od pretpostavke da se navedena reakcija na Zn elektrodi verovatno odigrava na delimično redukovanom oksidu u oblasti potencijala blizu ravnotežnog potencijala za RIV. Da bi se proverila mogućnost prisustva oksida Zn na potencijalima izdvajanja vodonika, snimljena je polarizaciona kriva u osnovnom elektrolitu uz dodatak cijanida. Pošto je konstanta stabilnosti cijanidnog kompleksa cinka $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ($K_{\text{st}}=7.6 \cdot 10^{16}$) znatno veća od konstante stabilnosti odgovarajućeg oksida $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{st}}=2.3 \cdot 10^4$) [151], očekuje se da se u prisustvu cijanida u celokupnoj oblasti potencijala RIV odigrava na metalnom cinku. Na Sl.4.4 prikazana je

polarizaciona kriva RIV na Zn u prisustvu cijanida. U celokupnoj oblasti potencijala prisutan je samo jedan Tafelov nagib od oko -0.12 Vdek^{-1} , bez pojave granične struje.



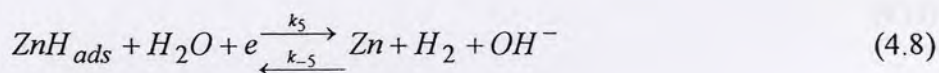
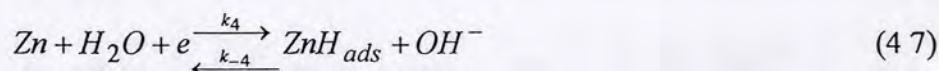
Sl.4.4. Polarizacione krive za RIV na Zn u osnovnom elektrolitu i u prisustvu anjona: \blacktriangle - $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, \circ - $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCN}$, $t=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$

Navedene činjenice ukazuju da se RIV na Zn u neutralnim rastvorima ne odigrava po Folmer-Heirovski-Tafel mehanizmu i da je potrebno razmotriti mehanizam sa učešćem oksida ili hidroksida cinka u RIV u oblasti potencijala oko ravnotežnog potencijala RIV. Jedan od mogućih reakcionih puteva je [152]:





Reakcioni mehanizam se sastoji od tri konsektivna elementarna stupnja, dva elektrohemijska i jednog hemijskog. Mehanizam predviđa učestvovanje hidroksida metala u RIV, pri čemu dolazi do njegove redukcije i stvaranja nestabilne intermedijerne čestice Zn-OH₂ (O u daljem tekstu). Mehanizam takođe predviđa formiranje i druge intermedijarne čestice, Zn-H (H u daljem tekstu) koja je nestabilna i u hemijskom stupnju reaguje sa molekulom vode, pri čemu dolazi do izdvajanja vodonika i ponovnog formiranja hidroksida metala. Važno je napomenuti da nije nužno pretpostaviti da je celokupna površina cinka pokrivena oksidom, već da su pojedini delovi površine metala u određenoj oblasti potencijala pokriveni oksidom, a da istovremeno postoji čista metalna površina. U tom slučaju, može se reći da istovremeno postoje dva različita aktivna mesta za izdvajanje vodonika. oksid metala, katalitički aktivnije mesto za RIV i metalna površina. Pomeranjem potencijala ka negativnijim vrednostima, udeo gustine struje za RIV koja se odigrava na metalnoj površini raste a RIV na površini cinkove elektrode pokrivena oksidom ili hidroksidom se odigrava graničnom strujom. Može se pretpostaviti da se na metalnoj površini RIV odigrava preko mehanizma Folmer - Heirovski.



4.1.1.2. Teorijska razmatranja brzina elementarnih stupnjeva u zavisnosti od prenapetosti

Brzine elementarnih stupnjeva (4.4) - (4.6) mogu se prikazati sledećim jednačinama.

$$v_1 = k_1(1 - \Theta_O - \Theta_H) \exp\left(\frac{\beta_1 F}{RT} \eta\right) - k_{-1} C_{\text{OH}^-} \Theta_O \exp\left[\frac{(1 - \beta_1) F}{RT} \eta\right]$$

$$v_1 = k_1(1 - \theta_O - \theta_H) - k_{-1}\theta_O \quad (4.9)$$

$$v_2 = k_2 \theta_O \exp\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right) - k_{-2} C_{OH^-} \theta_H \exp\left[-\frac{(1 - \beta_2) F}{RT} \eta\right]$$

$$v_2 = k_2' \theta_O - k_{-2}' \theta_H \quad (4.10)$$

$$v_3 = k_3 \theta_H - k_{-3} (1 - \theta_H - \theta_O) \quad (4.11)$$

gde su k_i i k_{-i} hemijske konstante brzina odgovarajućeg i -tog elementarnog stupnja, a θ_O i θ_H stepeni pokrivenosti katalitički aktivnije površine (oksida metala) adsorbovanim Zn-OH₂ i atomskim vodonikom, respektivno. Konstante brzine uključuju koncentraciju H₂O, OH⁻ i pritisak vodonika, H₂ i imaju iste jedinice kao v_i (mol cm⁻²s⁻¹).

Ukupna struja RIV se može predstaviti sledećom jednačinom.

$$j_1 = F (v_1 + v_2) \quad (4.12)$$

Brzine elementarnih stupnjeva (4.7) i (4.8) mogu se prikazati sledećim jednačinama:

$$v_4 = k_4(1 - \theta_H^*) \exp\left(\frac{\beta_4 F}{RT} \eta\right) - k_{-4} C_{OH^-} \theta_H^* \exp\left[-\frac{(1 - \beta_4) F}{RT} \eta\right]$$

$$v_4 = k_4' (1 - \theta_H^*) - k_{-4}' \theta_H^* \quad (4.13)$$

$$v_4 = k_4' (1 - \theta_H^*) - k_{-4}' \theta_H^*$$

$$v_5 = k_5 \theta_H^* \exp\left(\frac{\beta_5 F}{RT} \eta\right) - k_{-5} C_{OH^-} (1 - \theta_H^*) \exp\left[-\frac{(1 - \beta_5) F}{RT} \eta\right]$$

$$v_5 = k_5' \theta_H^* - k_{-5}' (1 - \theta_H^*) \quad (4.14)$$

$$v_5 = k_5' \theta_H^* - k_{-5}' (1 - \theta_H^*)$$

gde je θ_H^* stepen pokrivenosti metalne površine adsorbovanim vodonikom.

Ukupna struja RIV za predloženi drugi mehanizam (4.7) – (4.8) se može predstaviti sledećom jednačinom.

$$j_2 = F (v_4 + v_5) \quad (4.15)$$

4.1.1.3. Teorijska razmatranja stepena pokrivenosti adsorbovanim intermedijerima u zavisnosti od prenapetosti

a) *Mehanizam RIV na Zn, prikazan elementarnim stupnjevima (4.4) - (4.6).*

U stacionarnom stanju brzina stvaranja intermedijera H_{ads} po reakciji (4.5) je jednaka brzini njegove desorpcije (4.6), tj $v_2 = v_3$, pa je:

$$k_2' \Theta_O - k_{-2}' \Theta_H = k_3 \Theta_H - k_{-3} (1 - \Theta_H - \Theta_O) \quad (4.16)$$

Ako se pretpostavi da je brzina povratne reakcije (4.6) zanemarljiva (malo je verovatno odigravanje reakcije između H_2 i $Zn-OH$), onda se može dobiti izraz za međuzavisnost stepena adsorpcije navedenih intermedijera.

$$\Theta_O = \Theta_H \frac{k_3 + k_{-2}'}{k_2'}, \quad \Theta_H = \Theta_O \frac{k_2'}{k_3 + k_{-2}'} \quad (4.17)$$

Pri visokom prenapetostima, η , povratna reakcija drugog stupnja se može zanemariti, tj $k_{-2}' \rightarrow 0$. U tom slučaju jednačine (4.17) mogu se pojednostaviti

$$\Theta_O = \Theta_H \frac{k_3}{k_2'}, \quad \Theta_H = \Theta_O \frac{k_2'}{k_3} \quad (4.18)$$

U stacionarnom stanju je takođe brzina formiranja adsorbovanog intermedijera $Zn-OH_2$ jednaka brzini njegove desorpcije, tj $v_1 = v_2$.

$$k_1^*(1 - \Theta_H - \Theta_O) - k_{-1}'\Theta_O = k_2^*\Theta_O - k_{-2}'\Theta_H \quad (4.19)$$

Kombinovanjem jednačina (4.18) i (4.19) mogu se dobiti jednačine za zavisnost stepena pokrivenosti navedenih intermedijera od prenapetosti.

$$\Theta_H = \frac{k_1^* k_2^*}{k_1^* k_2^* + k_3(k_1^* + k_{-1}' + k_2^*)} \quad (4.20)$$

$$\Theta_O = \frac{k_1^* k_3}{k_1^* k_2^* + k_3(k_1^* + k_{-1}' + k_2^*)} \quad (4.21)$$

Ako se znaju vrednosti konstanti brzina elementarnih stupnjeva mogu se korišćenjem jednačina (4.20) i (4.21) odrediti: i) stepen pokrivenosti intermedijera ZnOH_2 i ZnH , ii) brzine elementarnih stupnjeva i iii) ukupna brzina RIV na Zn.

Nelinearnim fitovanjem eksperimentalnih podataka iz polarizacionih merenja ne mogu se dobiti pouzdane vrednosti za konstante brzina reakcije, jer postoji veći broj rešenja. Stoga su korišćeni eksperimentalni podaci faradejske impedancije za određivanje konstanti brzine reakcija primenom metode nelinearnog fitovanja.

b) Mehanizam RIV na Zn, prikazan elementarnim stupnjevima (4.7) i (4.8).

U stacionarnom stanju brzina stvaranja H_{ads} intermedijera reakcijom (4.7) je jednaka brzini njegove desorpcije (jednačina 4.8), tj. $v_4 = v_5$

$$v_4 = k_4^*(1 - \Theta_H^*) - k_{-4}'\Theta_H^* = v_5 = k_5^*\Theta_H^* - k_{-5}'(1 - \Theta_H^*) \quad (4.22)$$

Rešavanjem jed. (4.22) po Θ_H^* dobija se jednačina za zavisnost Θ_H^* od prenapetosti, η , odnosno potencijala, E :

$$\Theta_H^* = \frac{k_4^* + k_{-5}'}{k_4^* + k_{-4}' + k_5^* + k_{-5}'} \quad (4.23)$$

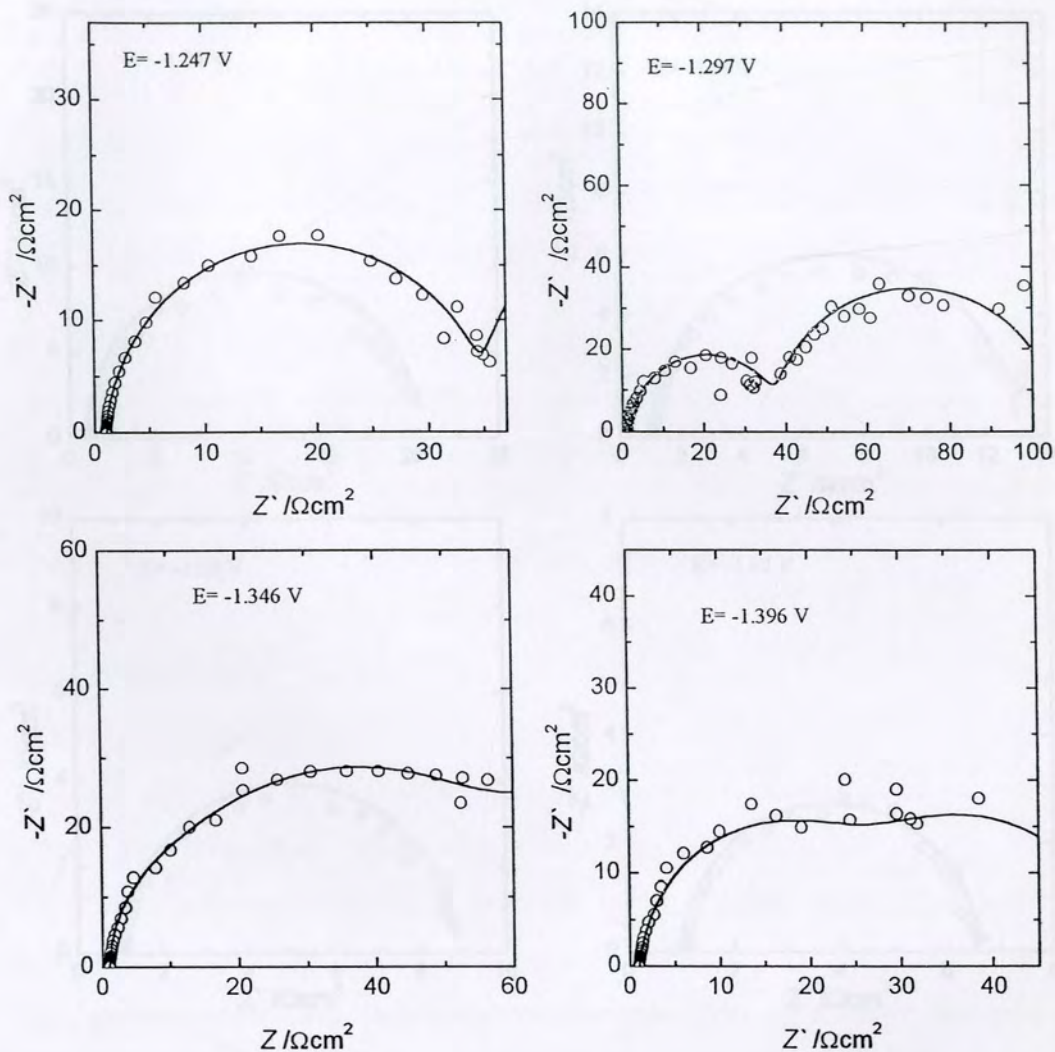
Pri visokim prenapetostima, brzina povratne reakcije elementarnog stupnja (jed. 4.8) može se zanemariti, tj. $k_{-5} \rightarrow 0$, tako da navedena jednačina dobija prostiji oblik:

$$\Theta_H^* = \frac{k_4'}{k_4' + k_{-4}' + k_5'} \quad (4.24)$$

Jednačina (4.24) omogućuje izračunavanje stepena pokrivenosti adsorbovanog vodonika, Θ_H^* , na metalnoj površini u zavisnosti od prenapetosti RIV

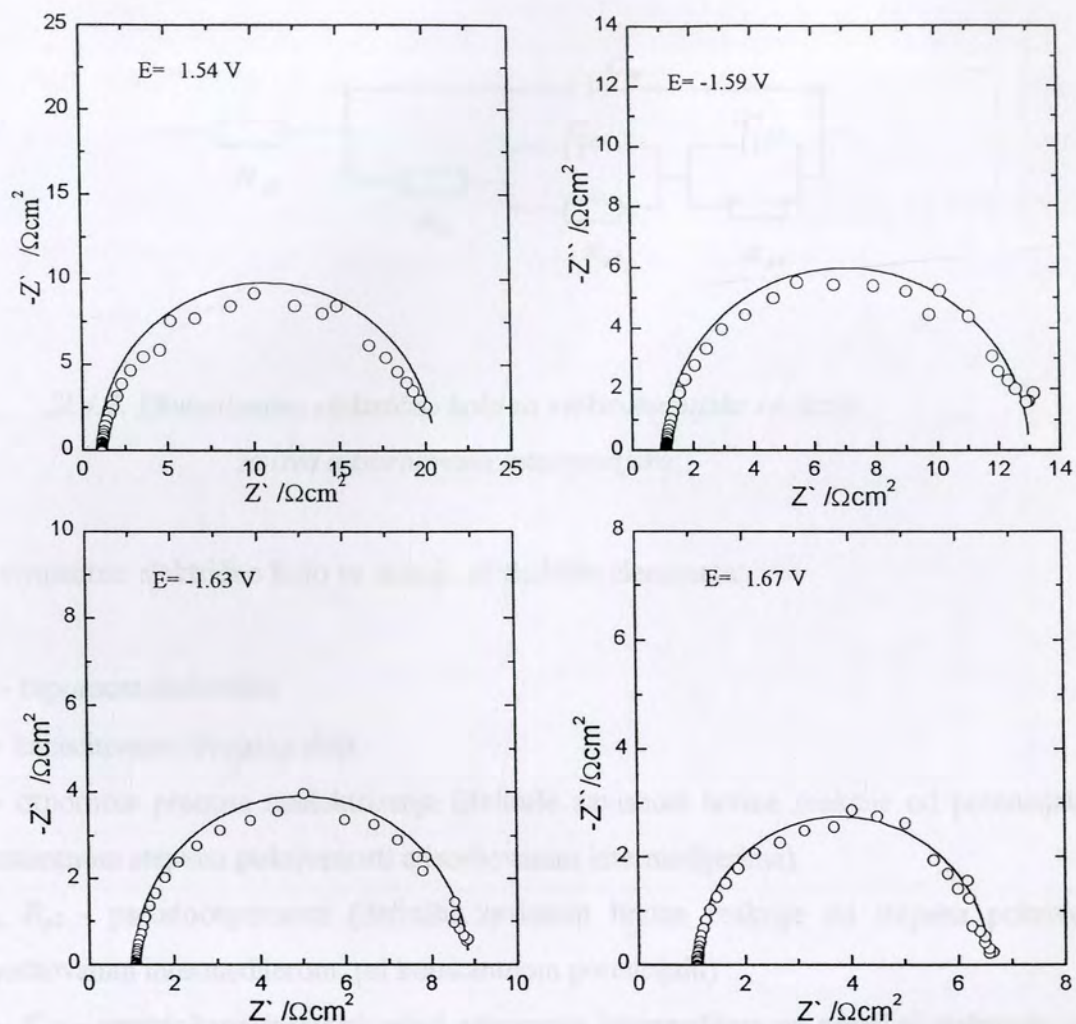
4.1.1.4. Spektri impedancije za RIV na Zn

Na Sl.4.5 i Sl.4.6 prikazani su spektri impedancije u kompleksnoj ravni na karakterističnim potencijalima za RIV na Zn. Eksperimentalno dobijene vrednosti prikazane su simbolima, a fitovane vrednosti, punom linijom. Spektri impedancije (Sl.4.5) snimljeni u oblasti potencijala do pojave granične struje su složenijeg oblika i sastoje se od dva delimično preklapljenog polukruga. Navedeni spektri za RIV na Zn su dobijeni u rastvoru čiji je pH=4.4 gde se jasno uočava pojava granične struje za RIV



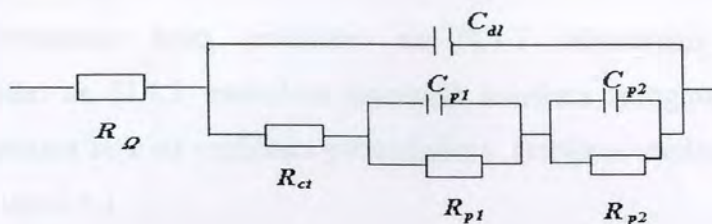
Sl.4.5. Spektri u kompleksnoj ravni impedancije za RIV na Zn, snimljenim na različitim potencijalima u krivolinijskom delu polarizacione krive u 1.0 mol dm^{-3} Na_2SO_4 na 25°C i $\text{pH}=4.4$.

Spektri impedancije (Sl.4.6), snimljeni na potencijalima negativnijim od potencijala gde se javlja granična struja, se sastoje od jednog polukruga.



Sl.4.6. Spektre u kompleksnoj ravni impedancije za RIV na Zn, snimljeni na različitim potencijalima u Tafelovskoj oblasti polarizacione krive u 10 mol dm^{-3} Na_2SO_4 na 25°C , $\text{pH}=4.4$.

Predloženi mehanizam RIV, koji čine tri konsektivna elementarna stupnja (4.4)-(4.6) sa dva adsorbovana intermedijera može se predstaviti sledećim ekvivalentnim električnim kolom:



Sl.4.7 Ekvivalentno električno kolo za elektrohemijske reakcije sa dva adsorbovana intermedijera

Ekvivalentno električno kolo se sastoji od sledećih elemenata.

R_{Ω} - otpornost elektrolita

C_{dl} - kapacitivnost dvojnog sloja

R_{ct} - otpornost prenosa naelektrisanja (definiše zavisnost brzine reakcije od potencijala, pri konstantnom stepenu pokrivenosti adsorbovanim intermedijerima)

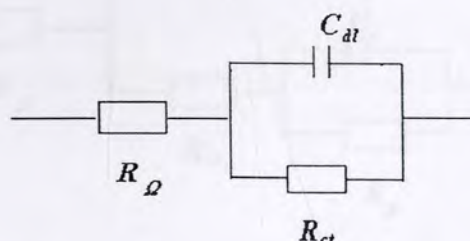
R_{p1} , R_{p2} - pseudootpornosti (definišu zavisnost brzine reakcije od stepena pokrivenosti adsorbovanim intermedijerom, pri konstantnom potencijalu)

C_{p1} , C_{p2} - pseudokapacitivnosti usled adsorpcije intermedijera na površini elektrode tokom odigravanja RIV

Navedeno ekvivalentno kolo se u određenoj oblasti potencijala RIV može uprostiti, kada se stepeni pokrivenosti adsorbovanim intermedijerima ne menjaju sa potencijalom, tj. kada

$$\frac{\partial \Theta_H}{\partial E} \rightarrow 0 \text{ odnosno } \frac{\partial \Theta_O}{\partial E} \rightarrow 0$$

U tom slučaju, ekvivalentno kolo ima sledeći oblik:



Sl.4.8. Uprošćeno ekvivalentno kolo sa Slike 4.7

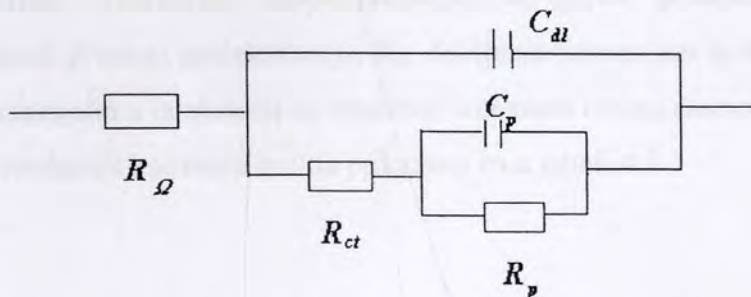
Za ekvivalentno kolo, prikazano na Sl.4.7 nelinearnim fitovanjem spektara impedancije datim na Sl.4.5, metodom najmanjih kvadrata (program IDA), određene su vrednosti parametara kola na različitim potencijalima. Dobijene vrednosti za parametre kola prikazane su u tabeli 4.1

Tabela.4.1 Fitovani parametri ekvivalentnog kola (Sl.4.7) za RIV na Zn u 1.0 mol dm⁻³ Na₂SO₄, pri pH=4.4 i t=25 °C na različitim potencijalima ($R_{\Omega}=1.08 \Omega\text{cm}^2$).

E / V	R_{ct}	R_{p1}	R_{p2}	C_{dl}	C_{p1}	C_{p2}
ZKE	Ωcm^2	Ωcm^2	Ωcm^2	μFcm^{-2}	μFcm^{-2}	μFcm^{-2}
-1.247	22.3	12.1	47.2	70.8	66.5	7117
-1.297	21.3	16.9	67.2	70.3	65.9	3341
-1.346	38	23.2	35.8	86.6	56	2393
-1.396	14.6	15.7	21.8	101.4	55.9	1131

Predloženi mehanizam za RIV, koji čine dva konsektivna elementarna stupnja (4.7) i (4.8) po kojem se RIV odigrava na metalnom Zn (Folmer-Heirovski mehanizam) i koji predstavlja dominantan mehanizam na negativnijim potencijalima može se predstaviti ekvivalentnim kolom prikazanim na Sl. 4.9

Za navedeno kolo fitovani su spektri impedancije prikazani na Sl.4.6. Dobijene vrednosti za parametre kola prikazane su u tabeli 4.2.



Sl.4.9. Ekvivalentno električno kolo za elektrohemijske reakcije sa jednim adsorbovanim intermedijerom.

Tabela 4.2. Fitovani parametri ekvivalentnog kola (Sl. 4.9) za RIV na Zn u 10 mol dm^{-3} Na_2SO_4 , pri $\text{pH}=4.4$ i na $t=25^\circ\text{C}$, na različitim potencijalima ($R_\Omega=108 \text{ }\Omega\text{cm}^2$).

$E / V \text{ (ZKE)}$	-1.54	-1.59	-1.63	-1.67
$R_{ct} / \Omega\text{cm}^2$	19.5	11.9	7.8	5.5
$C_{dl} / \mu\text{Fcm}^{-2}$	136	111	170	192

Ukupno 6 parametara, četiri nezavisne hemijske konstante brzine elementarnih stupnjeva: k_1, k_{-1}, k_2 i k_3 i dva faktora simetrije β_i i β_{-i} za elektrohemijske stupnjeve, opisuje mehanizam RIV. Međutim ukoliko je za elementarne elektrohemijske reakcije $\beta_i = \beta_{-i} = 0.5$, onda je neophodno odrediti fitovanjem samo 4 parametra.

Za mehanizam RIV na Zn prikazan jednačinama (4.4) - (4.6) recipročna vrednost otpornosti prenosa naelektrisanja, R_{ct} , definisana je na sledeći način.

$$\frac{1}{R_{ct}} - F \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_\theta + \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_\theta \right] = \frac{\beta F^2}{RT} \left[k_1(1 - \theta_0 - \theta_H) + k_{-1}\theta_0 + k_2\theta_0 + k_{-2}\theta_H \right] \quad (4.25)$$

Jednačina (4.25) prikazuje vezu između otpornosti prenosu naelektrisanja (parametra ekvivalentnog kola) i odgovarajućih parametara RIV (konstanti brzina elementarnih stupnjeva). Kombinacijom jednačine (4.12) i jednačina (4.20) i (4.21) moguće je dobiti analitički izraz za zavisnost brzine RIV na Zn od konstanti brzina elementarnih stupnjeva i potencijala (prenapetosti). Takođe, kombinacijom jednačina (4.20), (4.21) i (4.25), dobija se izraz za zavisnost otpornosti prenosa naelektrisanja od konstanti brzina elementarnih stupnjeva i potencijala (prenapetosti).

Nelinearnim fitovanjem eksperimentalno dobijenih polarizacionih krivih i vrednosti otpornosti prenosa naelektrisanja, R_{ct} , dobijenih fitovanjem spektara impedancije na različitim potencijalima izračunate su vrednosti konstanti brzina elementarnih stupnjeva. Tako određene vrednosti konstanti brzina prikazane su u tabeli 4.3

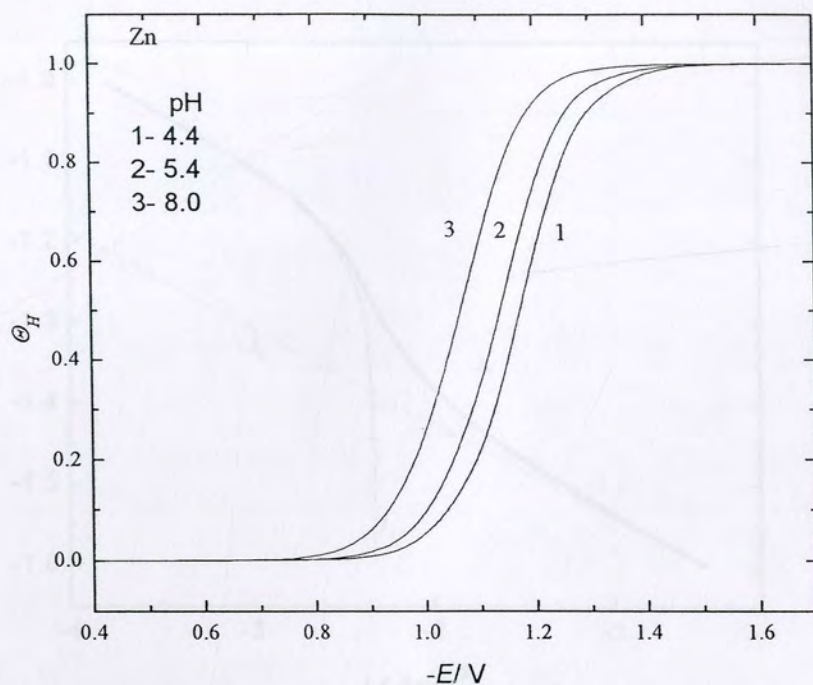
Tabela 4.3. Konstante brzine elementarnih stupnjeva RIV na Zn, dobijene nelinearnim fitovanjem polarizacionih krivih i spektara impedancije.

pH	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}	k_V	k_{-V}	k_H	k_{-H}
4.4	$5.5 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$3.0 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$2.5 \cdot 10^{-8}$		$2.7 \cdot 10^{-22}$		$8.0 \cdot 10^{-21}$	
5.4	$5.5 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$1.2 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5.0 \cdot 10^{-9}$		$2.7 \cdot 10^{-22}$		$8.0 \cdot 10^{-21}$	
8.0	$5.5 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$8.0 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$8.5 \cdot 10^{-10}$		$2.7 \cdot 10^{-22}$		$8.0 \cdot 10^{-21}$	
10.0	-	-	-	-			$2.7 \cdot 10^{-22}$		$8.0 \cdot 10^{-21}$	

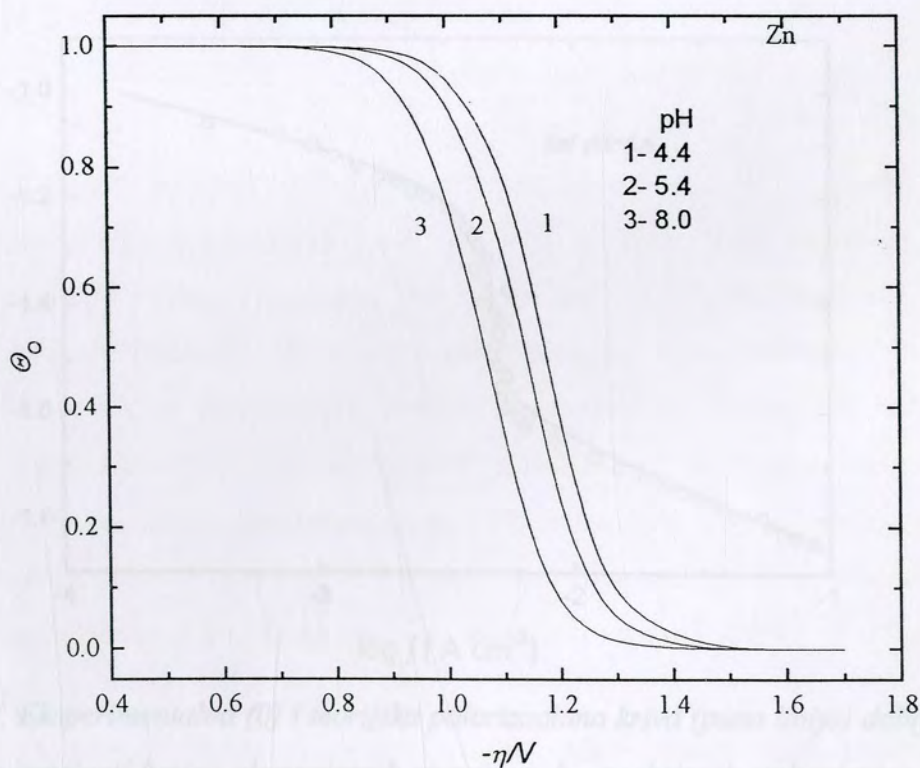
Korišćenjem vrednosti konstanti brzine prikazanih u tabeli 4.3 i odgovarajućih jednačina (4.11) i (4.12) moguće je izračunati zavisnost stepena pokrivenosti odgovarajućih intermedijera, θ_0 i θ_H od potencijala radne elektrode. Ove zavisnosti su prikazane na slici 4.10 i slici 4.11. U oblasti potencijala blizu ravnotežnog E_r (RIV), vrednosti θ_H su veoma male, i Zn elektroda je uglavnom pokrivena sa intermedijerom Zn-OH₂ (θ_0). U oblasti potencijala gde se javlja granična struja sa porastom potencijala opada θ_0 , dok istovremeno raste θ_H .

Interesantno je napomenuti da maksimalna vrednost za površinsko naelektrisanje (kada $\theta_H \rightarrow 1$), dobijena fitovanjem eksperimentalnih podataka, iznosi $q \approx 80 \mu\text{C cm}^{-2}$ (pH=4.4), što je samo 1/3 naelektrisanja potrebnog da svaki površinski atom cinka bude pokriven adsorbovanim vodonikom, koje za (111) ravan cinka [152] iznosi $250 \mu\text{C cm}^{-2}$. Ovo znači da je u rastvoru $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ na pH = 4.4, broj mesta pokrivenih oksidom na površini Zn elektrode, oko 1/3 od ukupnog broja mesta.

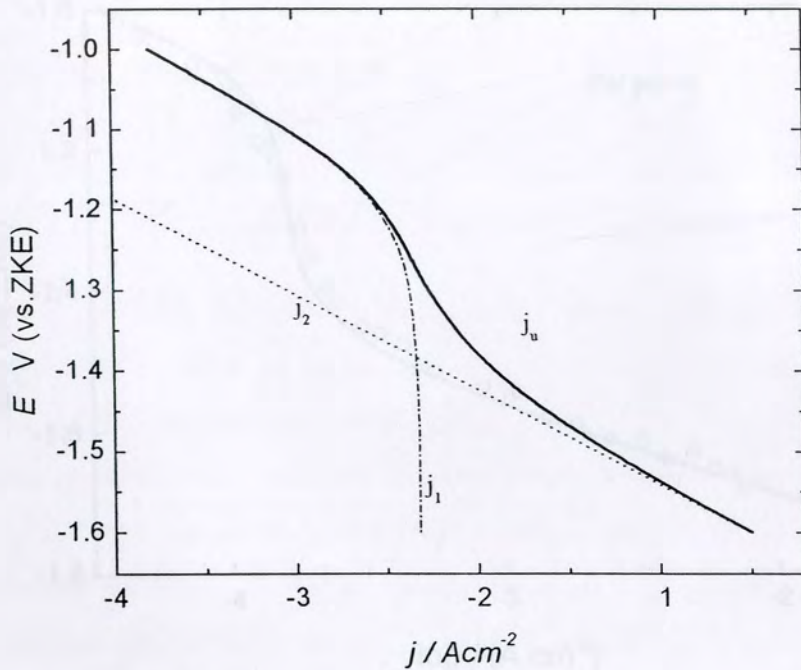
Na Sl.4.12 prikazane su teorijske polarizacione krive za RIV na Zn, dobijene iz odgovarajućih konstanti brzine elementarnih stupnjeva za dva paralelna reakciona puta, kao i ukupna, polarizaciona kriva $j_u - E$. Jasno se može uočiti da RIV prema prvom mehanizmu (4.4 - 4.6) karakteriše pojava granične reakcione struje, jer je brzina reakcije ograničena brzinom odigravanja heterogene hemijske reakcije (4.6).



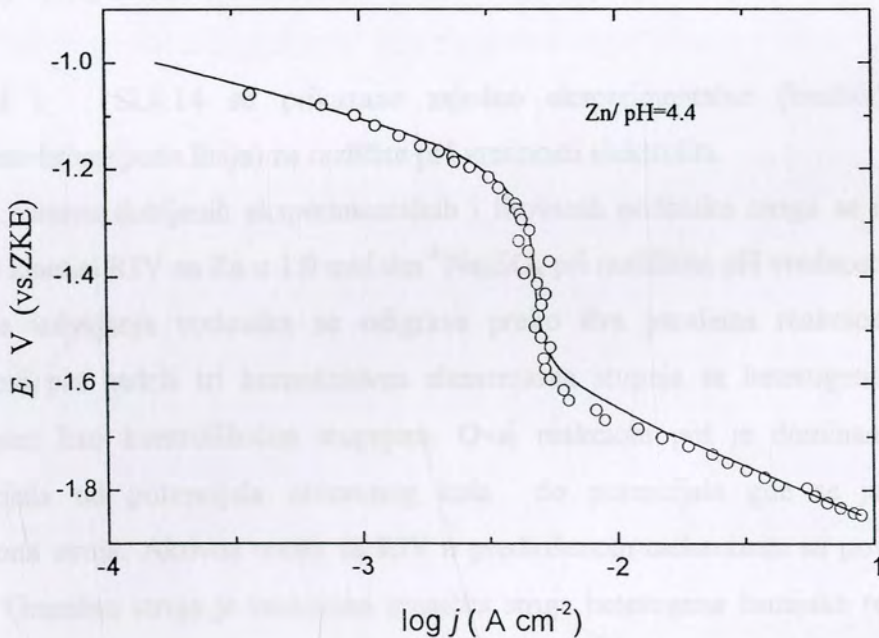
Sl.4.10. Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog vodonika, Θ_H , na Zn elektrodi od potencijala i pH rastvora, ($10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $t = 25^\circ\text{C}$).



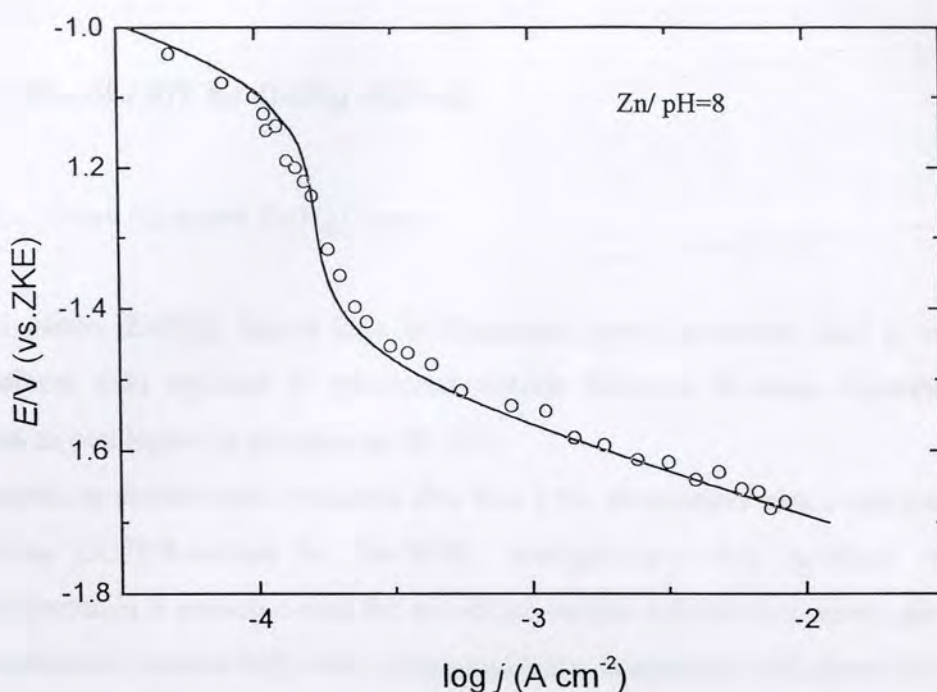
Sl.4.11 Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog Zn-OH_2 , Θ_O , na Zn elektrodi od potencijala i pH rastvora, ($10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $t = 25^\circ\text{C}$).



Sl.4.12. Teorijske polarizacione krive za RIV na Zn u $10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pri $\text{pH}=4.4$ i $t=25^\circ\text{C}$ dobijene iz odgovarajućih k_i vrednosti. j_1 - mehanizam (4.4- 4.6), j_2 mehanizam (4.7) - (4.8), $j_u = j_1 + j_2$.



Sl.4.13. Eksperimentalna (0) i teorijska polarizaciona kriva (puna linija) dobijena iz odgovarajućih konstanti brzina elementarnih stupnjeva, k_i , reakcionih mehanizama (4.4) - (4.8) za RIV na Zn u $10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $\text{pH}=4.4$ i $t=25^\circ\text{C}$.



Sl.4.14. Eksperimentalna (0) i teorijska polarizaciona kriva (puna linija) dobijena iz odgovarajućih konstanti brzina elementarnih stupnjeva, k_i , reakcionih mehanizama (4.4) - (4.8) za RIV na Zn u $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pri $\text{pH}=8.0$ i $t=25^\circ\text{C}$.

Na Sl.4.13 i Sl.4.14 su prikazane zajedno eksperimentalne (kružići) i teorijske polarizacione krive (puna linija) za različite pH vrednosti elektrolita.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih i fitovanih podataka mogu se izvesti sledeći zaključci o kinetici RIV na Zn u $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pri različitim pH vrednostima:

- reakcija izdvajanja vodonika se odigrava preko dva paralelna reakciona puta. Prvi reakcioni put sadrži tri konsektivna elementarna stupnja sa heterogenim hemijskom reakcijom kao kontrolišućim stupnjem. Ovaj reakcioni put je dominantan u oblasti potencijala od potencijala otvorenog kola do potencijala gde se javlja granična reakciona struja. Aktivna mesta za RIV u predloženom mehanizmu su površinski oksidi cinka. Granična struja je reakciona granična struja heterogene hemijske reakcije i javlja se pri $\text{pH} \leq 8.0$;
- na jako negativnim potencijalima pri veoma malom stepenu pokrivenosti adsorbovanim vodonikom RIV se dominantno odigrava na metalnoj površini cinka reakcionim putem Folmer - Heirovski, a brzina reakcije kontrolisana je Folmerovim stupnjem.

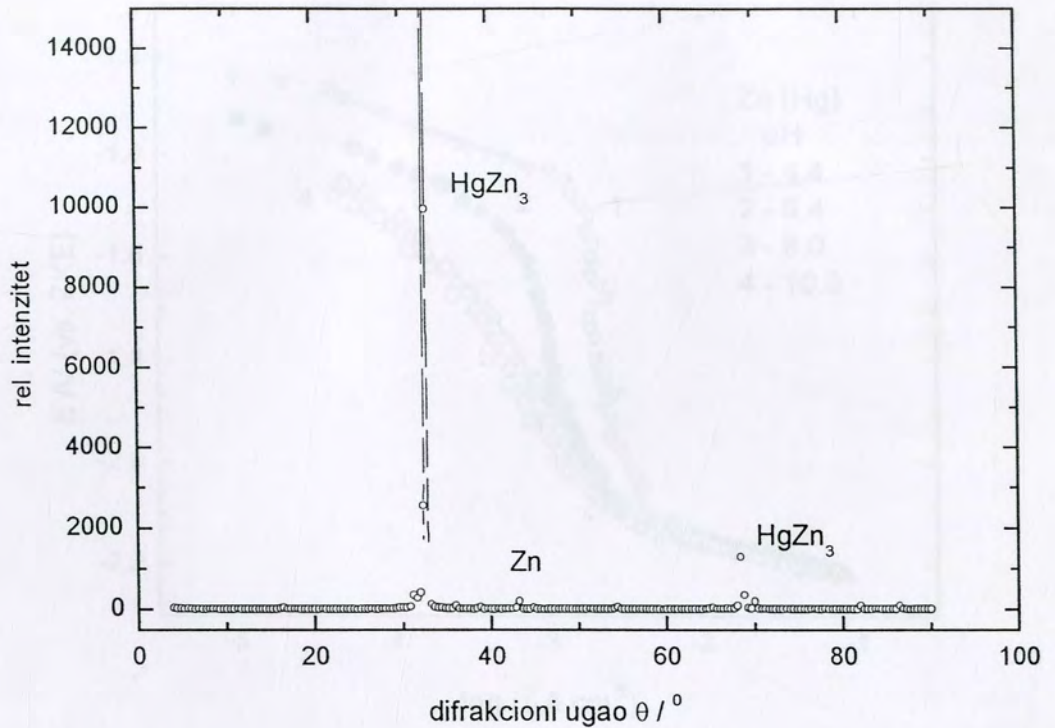
4.1.2. Kinetika RIV na Zn(Hg) elektrodi

4.1.2.1 Fazni dijagram Zn(Hg) legure

Fazni sastav Zn(Hg) legure koja je formirana prema postupku koji je opisan u eksperimentalnom delu ispitivan je primenom metode difrakcije X-zraka. Karakterističan rentgenogram za ovu leguru je prikazan na Sl. 4.15

U uzorku je detektovano prisustvo dve faze i to: elementarni cink i amalgam cinka formule HgZn_3 (JCPDS-kartica br 36-1079). Amalgamisana faza ispoljava vrlo jaku preferentnu orijentaciju u pravcu c-ose, što se vidi po veoma velikom intenzitetu pikova (Sl. 4.15), čiji su Milerovi indeksi 002 i 004. Amalgam HgZn_3 kristališe u rombičnom sistemu.

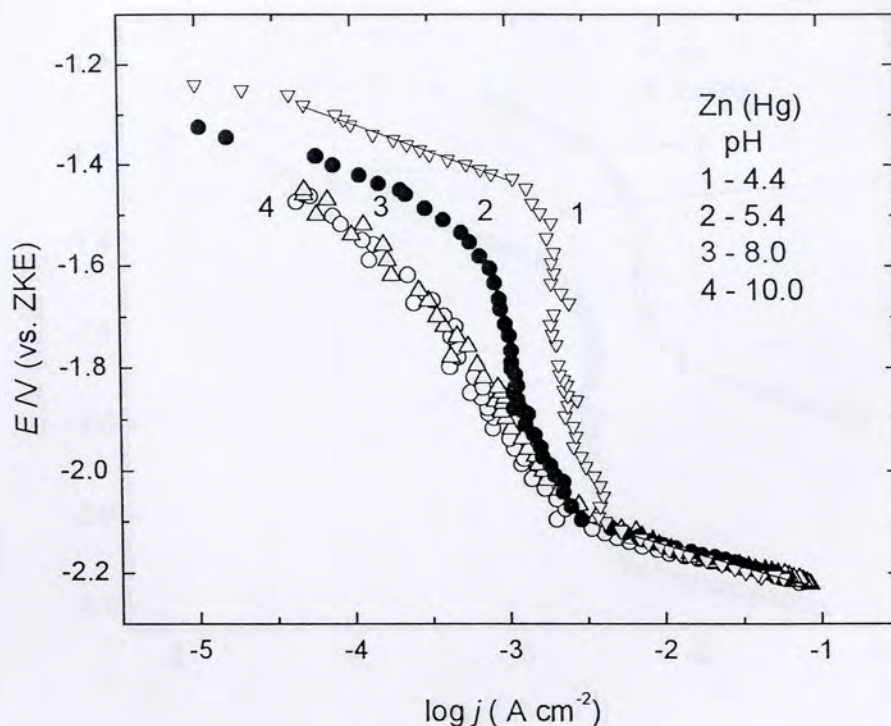
Na dijagramu praha postoje još četiri pika koji ne pripadaju navedenim fazama. Pik na 2.03° je od aluminijumskog rama u koji je bio smešten uzorak. Pikovi na 32° , 43° i 68° ukazuju na moguće postojanje $\text{Zn}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS-kartica br 46-595), kao i na postojanje faze tipa $\text{Hg}_2\text{NX}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gde je $\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4, \text{OH}$. Ova poslednja faza ima površinski centriranu teseralnu rešetku sa parametrom ćelije od oko 9.48 \AA . Imajući u vidu da u dostupnoj literaturi postoje podaci za samo jedan amalgam cinka, ne sme se isključiti postojanje nekog, kristalografski do sada neokarakterisanog amalgama, sa sličnim parametrom rešetke.



Slika 4.15. Rendgenogram za Zn(Hg) elektrodu

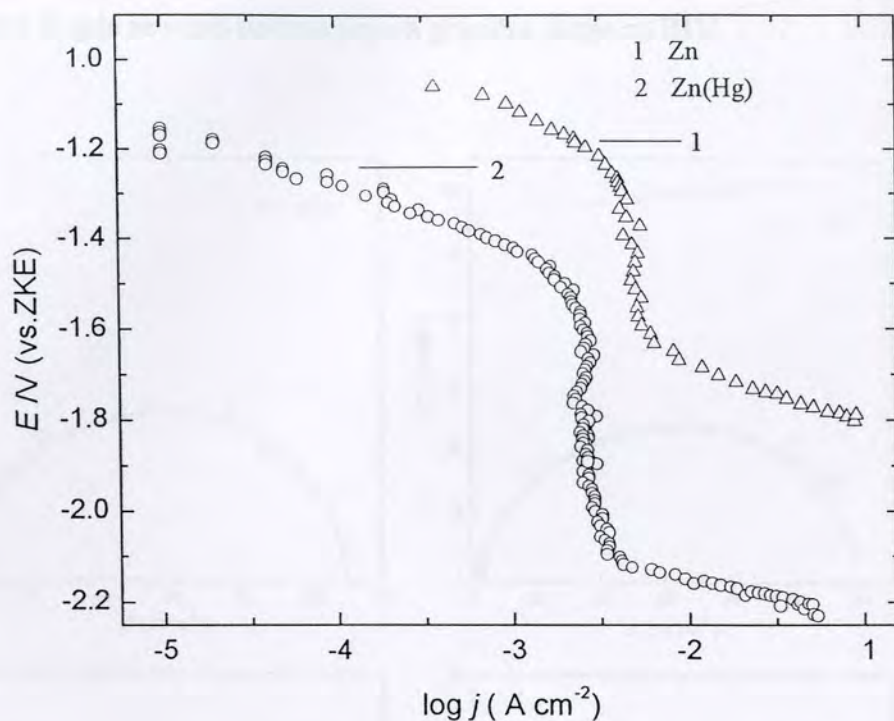
4.1.2.2. Polarizaciona merenja

Kinetika RIV na Zn(Hg) elektrodi je takođe proučavana primenom stacionarne voltametrije i metode faradejske impedancije. Na Sl. 4.16. prikazane su polarizacione krive snimljene pri različitim pH vrednostima elektrolita.



Slika 4.16. Stacionarne polarizacione krive za RIV na Zn(Hg) IM Na_2SO_4 na 25°C , snimljene pri različitim pH vrednostima

Polarizacione krive su složenog "S" oblika sa pojavom granične struje u širokoj oblasti potencijala. Za razliku od Zn elektrode, gde se granična struja za RIV gubi pri $\text{pH} \geq 8.0$ (Sl. 4 1) i gde je prisutan jedinstven Tafelov nagib od $\approx -0.12 \text{ V dek}^{-1}$, na Zn(Hg) elektrodi granična struja je prisutna u celokupnoj ispitivanoj oblasti pH ($4.4 < \text{pH} < 10.0$). Važno je istaći da je složen oblik polarizacione krive za RIV na amalgamu cinka inicirao dodatna ispitivanja kinetike na Zn, s obzirom na veoma mali broj radova u literaturi koji su posvećeni proučavanju RIV na amalgamu cinka u neutralnim vodenim rastvorima. Prenapetost RIV na amalgamu je znatno veća nego na cinku u istom elektrolitu (Sl. 4 17). U oblasti negativnih potencijala, posle granične struje, uspostavlja se Tafelovsko ponašanje sa nagibom od -0.12 V dek^{-1} , kao i u slučaju RIV na Zn elektrodi.



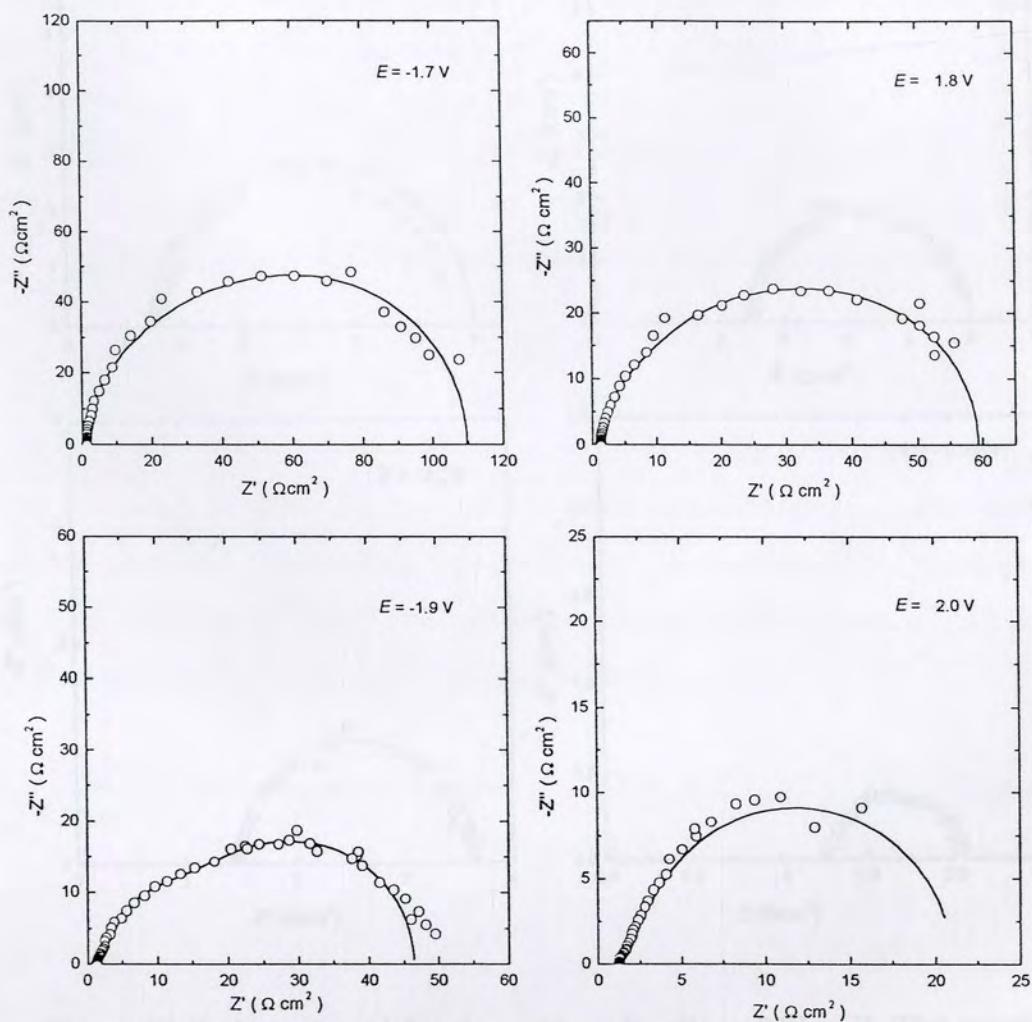
Slika 4.17 Stacionarne polarizacione krive za RIV na Zn i Zn(Hg) elektrodi u 1M Na_2SO_4 na 25°C i $\text{pH}=4.4$

Zbog sličnosti u obliku polarizacionih krivih na navedenim elektrodnim materijalima primenjen je isti mehanizam za RIV na Zn(Hg) elektrodi, koji predviđa prisustvo dva različita aktivna centra, odnosno jednovremeno odigravanje RIV preko dva različita reakciona mehanizma koji su prikazani jednačinama (4.4) - (4.6) i (4.7) - (4.8). Prema prvom mehanizmu oksid (hidroksid) metala je katalitički aktivnije mesto za RIV u pozitivnijoj oblasti potencijala. Pomeranjem potencijala ka negativnijim vrednostima, raste udeo gustine struje za RIV koja se odigrava na metalnoj površini.

4.1 2.3. Spektri impedancije za RIV na Zn(Hg) elektrodi

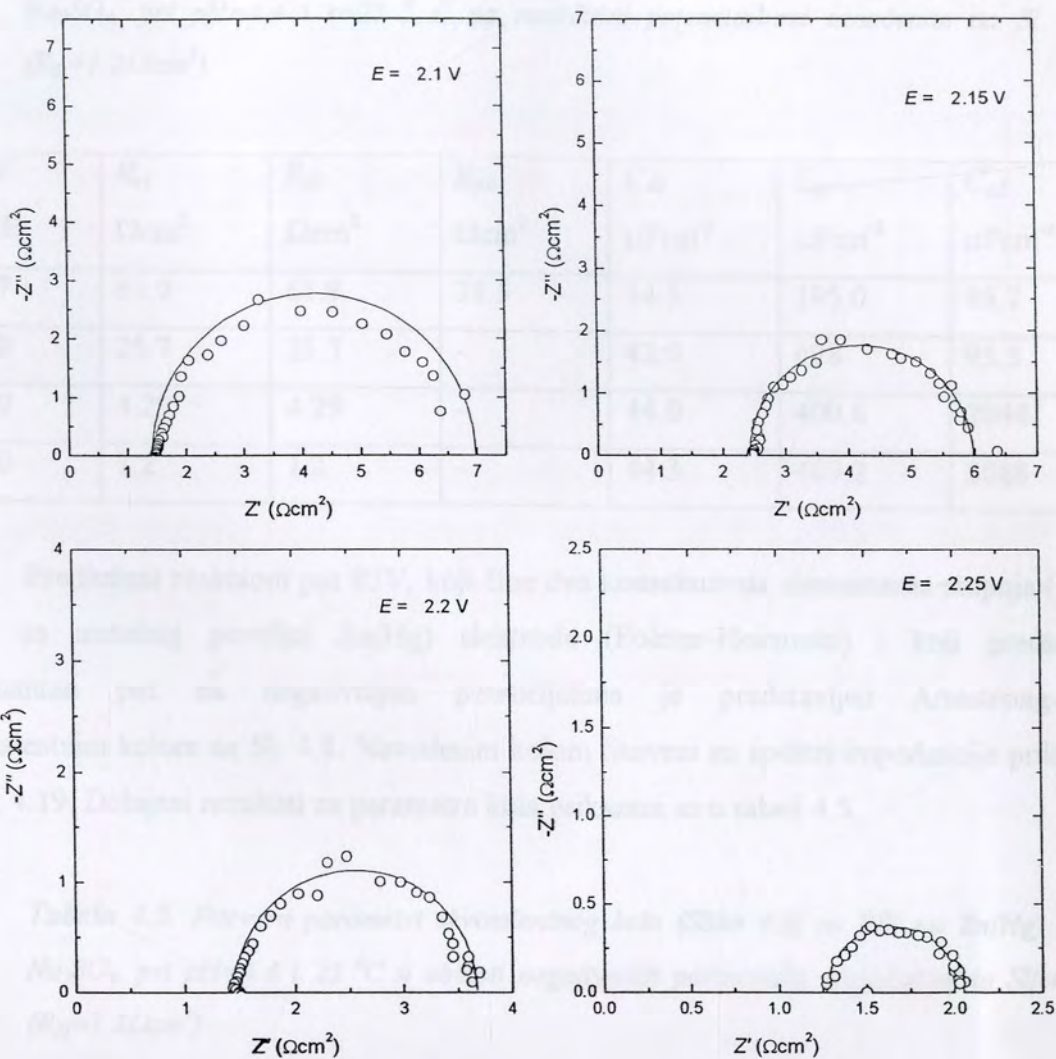
Na Sl. 4 18. i Sl. 4 19 prikazani su spektri impedancije u kompleksnoj ravni na karakterističnim potencijalima za RIV na Zn(Hg). Eksperimentalne vrednosti prikazane su simbolima, a fitovane vrednosti punom linijom. Spektri impedancije (Sl. 4.18.) snimljeni u oblasti potencijala do pojave granične struje su složenijeg oblika i sastoje se od dva

delimično preklopljena polukruga. Navedeni spektri za RIV na Zn(Hg) snimljeni su u rastvoru pri $\text{pH}=4.4$, gde se jasno uočava pojava granične struje za RIV



Slika 4.18. Spektri u kompleksnoj ravni impedancije za RIV na Zn(Hg), snimljeni na različitim potencijalima u $1.0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ na 25°C , $\text{pH}=4.4$

Spektri impedancije snimljeni na potencijalima negativnijim od potencijala na kojima se javlja granična struja (Sl. 4.19) se sastoje od jednog polukruga.



Slika 4.19. Spektri u kompleksnoj ravni impedancije za RIV na Zn(Hg) snimljeni na potencijalima negativnijim od potencijala na kome se javlja granična struja, $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ na 25°C

Primenom ekvivalentnog kola (Sl. 4.7) nelinearnim fitovanjem, metodom najmanjih kvadrata (program IDA), određene su vrednosti parametara ekvivalentnog kola na različitim potencijalima. Dobijene vrednosti za parametre kola prikazani su u tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Fitovani parametri ekvivalentnog kola (Sl. 4.7) za RIV na Zn(Hg) u 1 0M Na₂SO₄, pri pH=4.4 i t=25 ° C na različitim potencijalima označenim na Sl. 4.18. ($R_{\Omega}=1.2\Omega/\text{cm}^2$)

E/V	R_{ct}	R_{p1}	R_{p2}	C_{dl}	C_{p1}	C_{p2}
ZKE	Ωcm^2	Ωcm^2	Ωcm^2	μFcm^{-2}	μFcm^{-2}	μFcm^{-2}
-1.7	61.9	61.9	34.5	34.5	195.0	95.7
-1.8	25.7	25.7	-	42.9	428	95.3
-1.9	4.29	4.29	-	44.0	400.8	2044
-2.0	1.2	1.2	-	44.3	469.2	2068

Predloženi reakcioni put RIV, koji čine dva konsektivna elementarna stupnja (4.7) i (4.8) na metalnoj površini Zn(Hg) elektrode (Folmer-Heirovski) i koji predstavlja dominantan put na negativnijim potencijalima je predstavljen Armstrong-ovim ekvivalentnim kolom na Sl. 4.8. Navedenim kolom fitovani su spektri impedancije prikazani na Sl. 4.19. Dobijeni rezultati za parametre kola prikazani su u tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Fitovani parametri ekvivalentnog kola (Slika 4.8) za RIV na Zn(Hg) u 1M Na₂SO₄, pri pH=4.4 i 25 °C u oblasti negativnijih potencijala, označenim na Slici 4.19 ($R_{\Omega}=1.2\Omega\text{cm}^2$)

E/V (ZKE)	-2.1	-2.15	-2.2	-2.25
$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$	5.5	3.5	2.3	0.46
$C_{dl}/\mu\text{Fcm}^2$	47	47	47	47

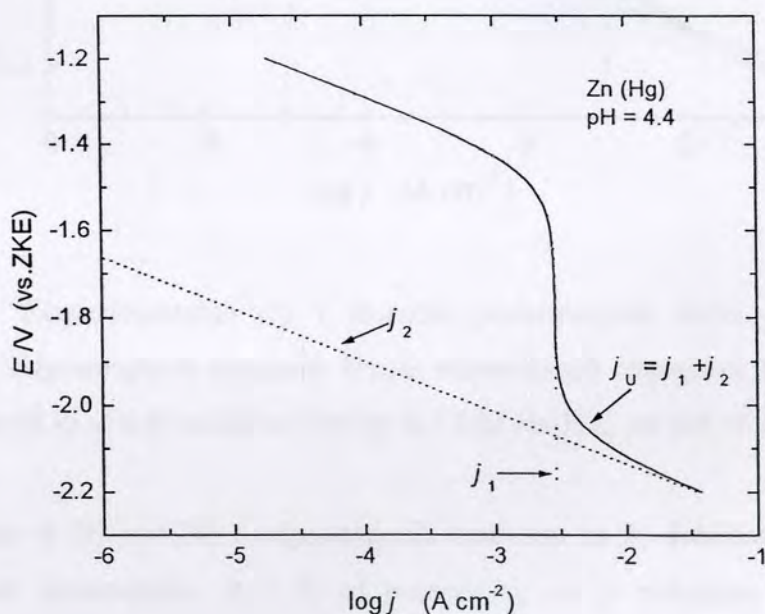
Kao što je ranije naznačeno, pseudo kapacitet (C_p) i pseudo otpornost (R_p) u slučaju kada stepen pokrivenosti adsorbovanim vodonikom, H_{ads}, ne zavisi od potencijala, teže nuli, tako da je ukupna otpornost RIV jednaka otpornosti prenosa naelektrisanja R_{ct} .

Nelinearnim fitovanjem eksperimentalno dobijenih krivih polarizacije i vrednosti otpornosti prenosa naelektrisanja, R_{ct} (dobijenih fitovanjem spektara impedancije na različitim potencijalima) izračunate su vrednosti konstanti brzine elementarnih stupnjeva. Dobijene vrednosti za konstante brzina RIV na Zn(Hg) elektrodi prikazani su u tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Konstante brzine elementarnih stupnjeva RIV na Zn(Hg) dobijene nelinearnim fitovanjem polarizacionih krivih i spektara impedancije

pH	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}	k_4	k_{-4}	k_5	k_{-5}
4.4	$5 \cdot 10^{-19}$	10^{-17}	$4 \cdot 10^{-21}$	10^{-19}	$1.5 \cdot 10^{-8}$	-	$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	-
5.4	$5 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	$6 \cdot 10^{-22}$	10^{-19}	$7.5 \cdot 10^{-9}$		$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	
8.0	$3 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	$1.2 \cdot 10^{-22}$	10^{-19}	$5 \cdot 10^{-9}$		$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	
10.0	$2 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	$8 \cdot 10^{-23}$	10^{-19}	$3 \cdot 10^{-9}$	-	$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	-

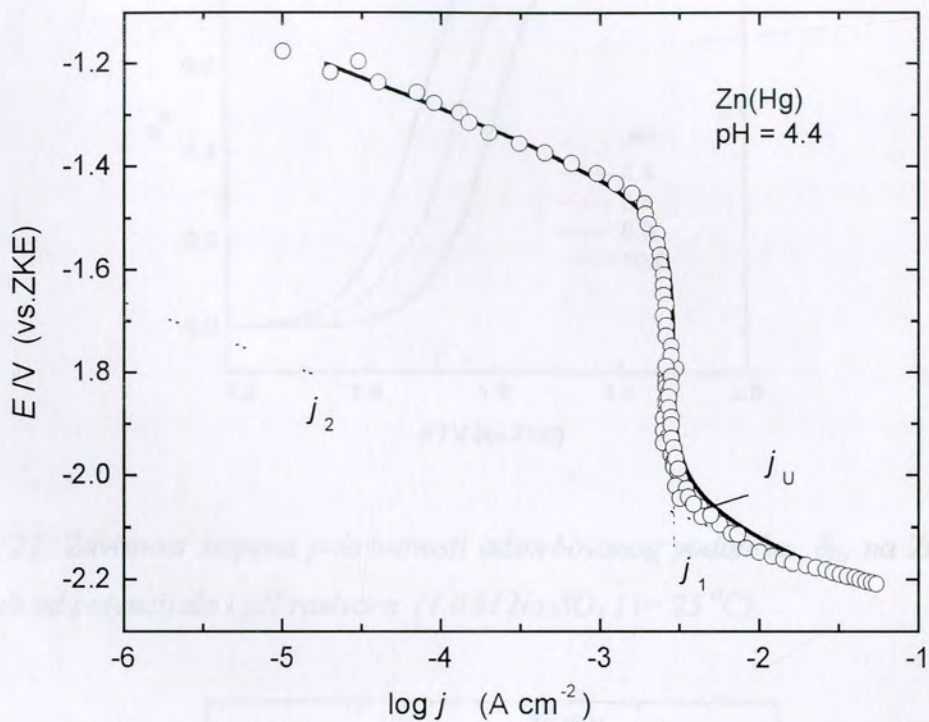
Na Sl. 4.20. prikazane su teorijske polarizacione krive za RIV na Zn(Hg) dobijene iz odgovarajućih konstanti brzine elementarnih stupnjeva za dva paralelna reakciona puta (isprekidana linija j_1 i j_2), kao i ukupna polarizaciona kriva, j_u E (puna linija).



Slika 4.20. Teorijske polarizacione krive za RIV na Zn(Hg) u 1.0M Na_2SO_4 , pri $\text{pH}=4.4$ i na 25°C dobijene iz odgovarajućih vrednosti k_i . j_1 -reakcioni put (4.4-4.6), j_2 -reakcioni put (4.7-4.8), $j_u=j_1+j_2$

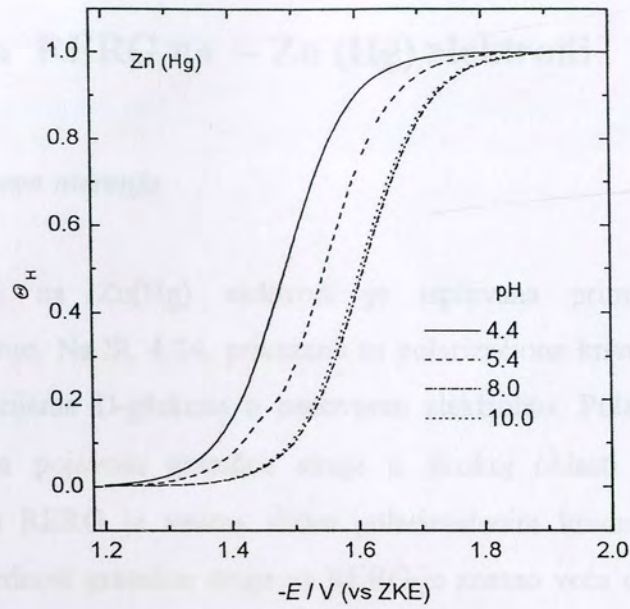
Lako se može uočiti da RIV prema prvom mehanizmu (4.4 - 4.6) karakteriše pojava granične struje j_1 jer je brzina reakcije ograničena brzinom odigravanja heterogene hemijske reakcije (4.6).

Na Sl. 4.21 prikazane su istovremeno eksperimentalne (kružići) i teorijske polarizacione krive (puna linija) za RIV na Zn(Hg) elektrodi.

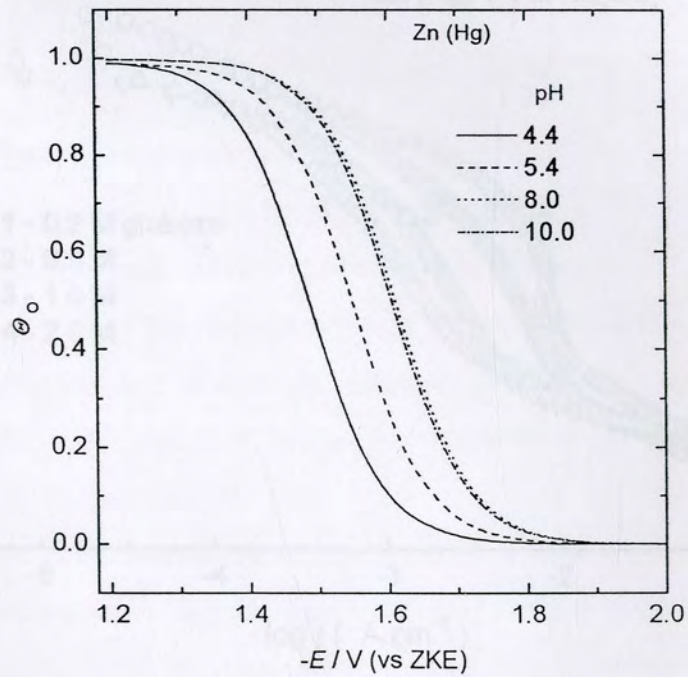


Slika 4.21 Eksperimentalna (o) i teorijska polarizaciona kriva (puna linija) dobijena iz odgovarajućih konstanti brzine elementarnih stupnjeva, k_i , reakcionih mehanizama (4.4) - (4.8) za RIV na Zn(Hg) u 1.0 M Na_2SO_4 , pri $pH=4.4$ i $t=25\ ^\circ C$

Primenom jednačina (4.19) i (4.20) i odgovarajućih vrednosti za k_i , dobijena je zavisnost stepena pokrivenosti intermedijera θ_H i θ_0 od potencijala, što je prikazano na Sl. 4.22. odnosno Sl. 4.23



Slika 4.22. Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog vodonika, θ_H , na Zn(Hg) elektrodi od potencijala i pH rastvora (1 0 M Na_2SO_4 i $t = 25^\circ\text{C}$).

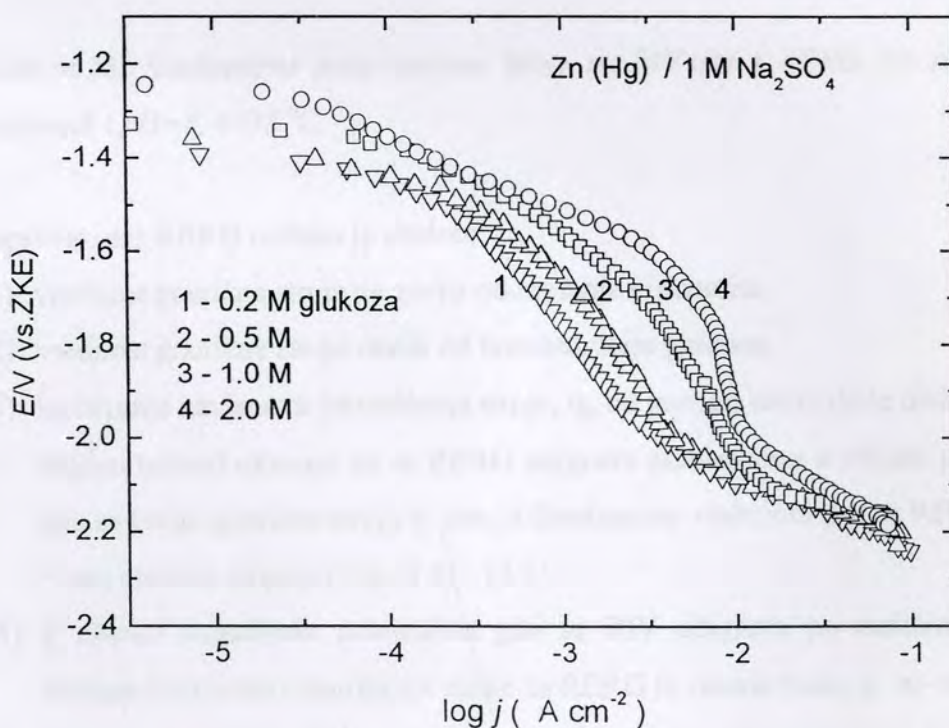


Slika 4.23. Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog Zn-OH₂ intermedijera, θ_0 , na Zn(Hg) elektrodi od potencijala i pH rastvora (1 0 M Na_2SO_4 i $t = 25^\circ\text{C}$).

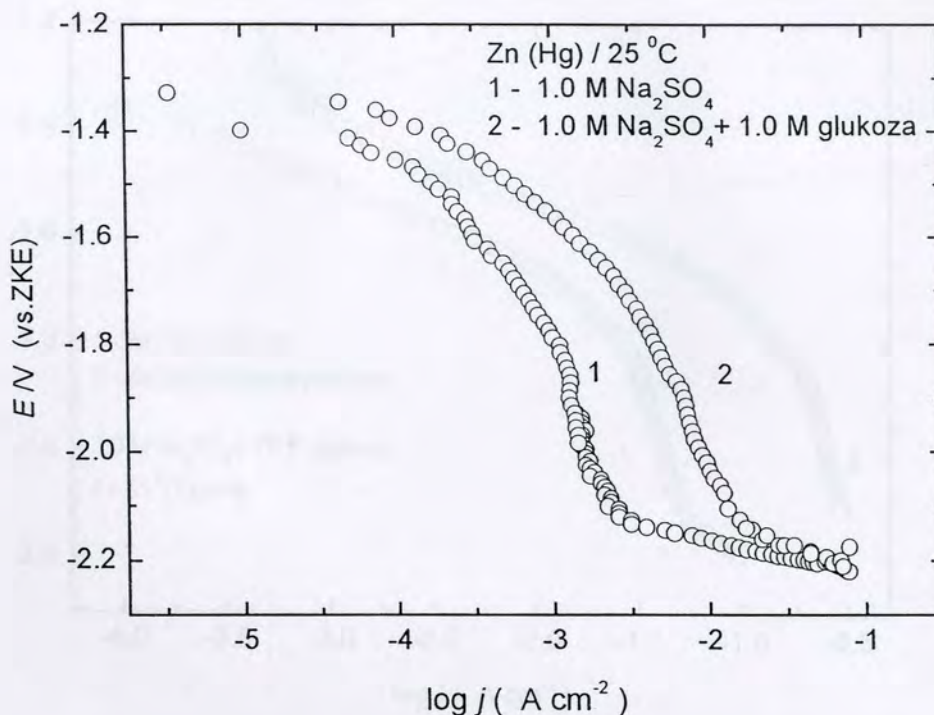
4.2. Kinetika RERG na – Zn (Hg) elektrodi

4.2.1. Polarizaciona merenja

Kinetika RERG na Zn(Hg) elektrodi je ispitivana primenom stacionarne galvanostatske voltametrije. Na Sl. 4.24. prikazane su polarizacione krive RERG, snimljene pri različitim koncentracijama D-glukoze u osnovnom elektrolitu. Polarizacione krive su složenog "S" oblika sa pojavom granične struje u širokoj oblasti potencijala. Oblik polarizacionih krivih za RERG je veoma sličan polarizacionim krivim za RIV na istoj elektrodi. Međutim, vrednost granične struje za RERG je znatno veća od odgovarajuće za RIV, što je ilustrovano na Sl. 4.25. Vrednost granične struje raste sa povećanjem koncentracije D-glukoze.



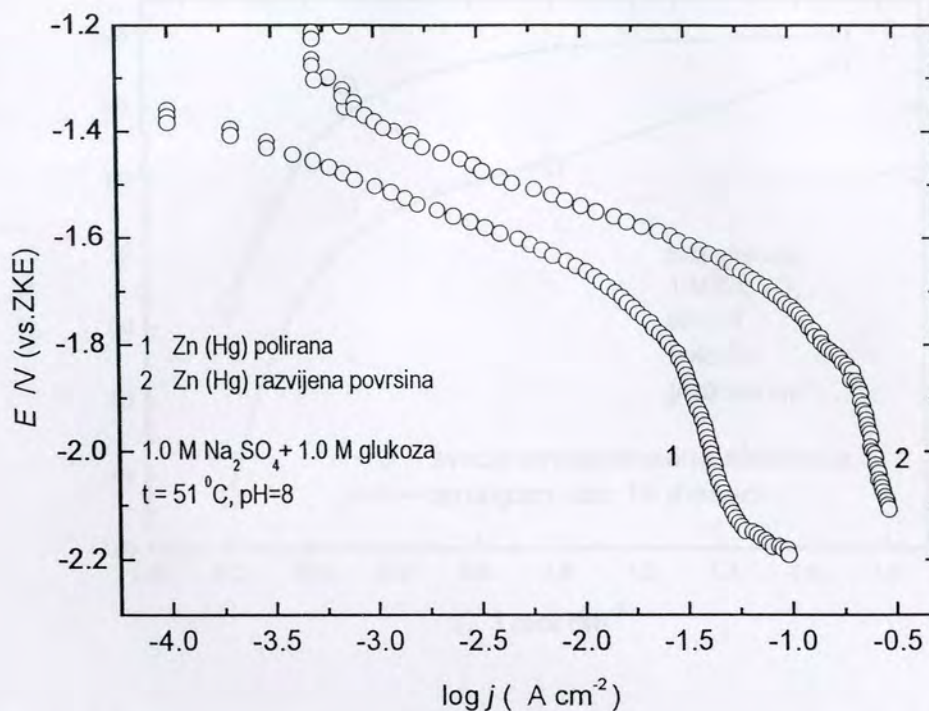
Slika 4.24. Stacionarne polarizacione krive za RERG na Zn(Hg) u 1 0M Na₂SO₄, pH=8, na $t=25^{\circ}C$, snimljene za različite koncentracije D-glukoze



Slika 4.25. Stacionarne polarizacione krive za RIV (1) i RERG (2) na Zn(Hg) elektrodi i $pH=8$, $t=25^{\circ}C$.

Ispitivanjem RERG uočeno je sledeće:

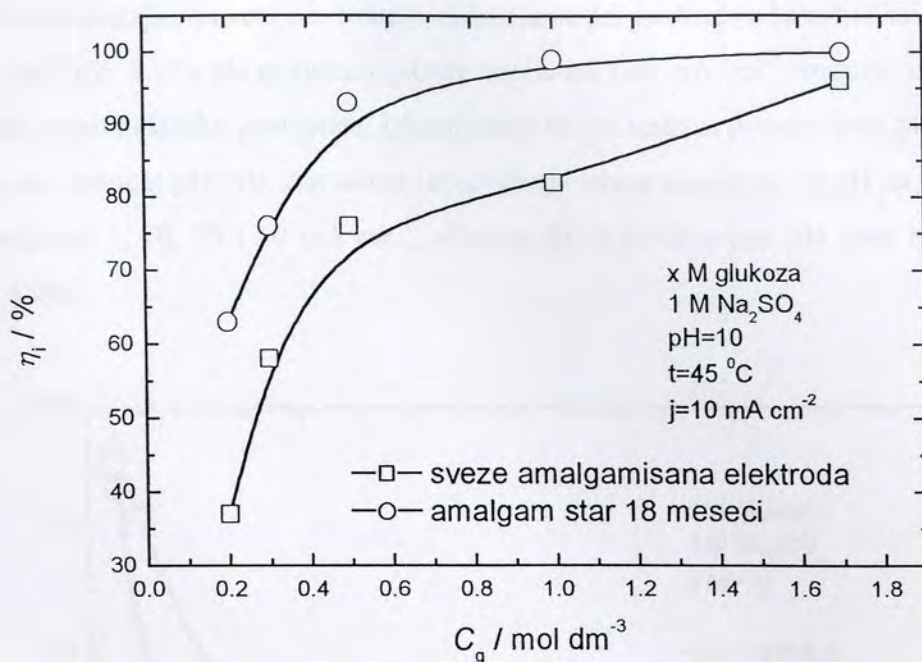
- 1) vrednost granične struje ne zavisi od mešanja elektrolita,
- 2) vrednost granične struje zavisi od koncentracije glukoze,
- 3) ispitivanja zavisnosti iskorišćenja struje, η_i , od gustine struje (biće diskutovana u daljem tekstu) ukazuju da se RERG odigrava dominantno u oblasti potencijala gde se javlja granična struja t_j gde je dominantan reakcionu put za RIV prikazan elementarnim stupnjevima (4.4) – (4.6),
- 4) u oblasti negativnih potencijala gde se RIV odigrava po reakcionom putu Folmer-Heirovski iskorišćenje struje za RERG je veoma malo, $t_j \eta_i \rightarrow 0$,
- 5) vrednost granične struje raste sa povećanjem razvijenosti površine Zn(Hg) elektrode, što je ilustrovano na Sl. 4.26.



Slika 4.26. Stacionarne polarizacione krive za RERG na glatkoj (poliranoj) Zn(Hg) elektrodi (1) i Zn(Hg) elektrodi sa razvijenom površinom (2) u rastvoru 1.0 M Na₂SO₄, + 1.0 M D-glukoza na t=51 °C i pri pH=8.

4.2.2. Iskorišćenje struje za RERG na Zn(Hg) elektrodi

Ispitivanje uticaja početne koncentracije glukoze na iskorišćenje struje ostvareno je na poliranoj elektrodi sveže amalgamisanog cinka i amalgama starog 18 meseci u puferovanom rastvoru na pH=10. Merenja su izvršena u rastvoru xM glukoza + 1M Na₂SO₄ pri temperaturi od 45 °C. Dobijeni rezultati merenja (Slika 4.27) pokazuju da, srazmerno povećanju koncentracije glukoze dolazi do povećanja iskorišćenja struje redukcije.

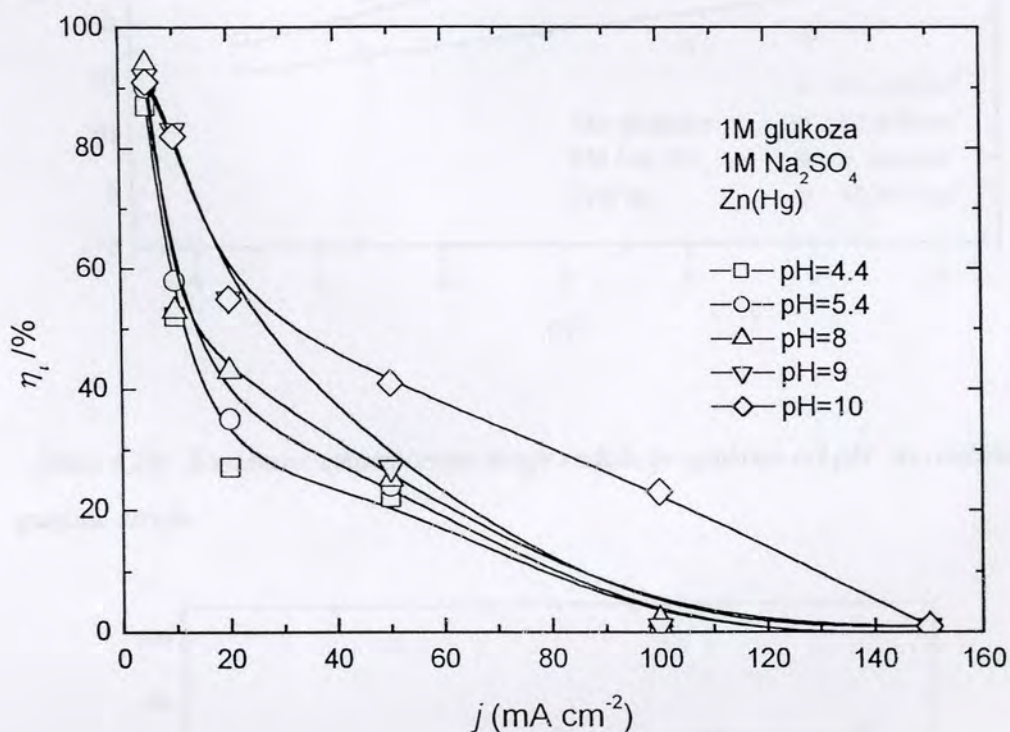


Slika 4.27 Uticaj koncentracije glukoze na iskorišćenje struje redukcije glukoze

Na sveže amalgamisanoj elektrodi, u opsegu početnih koncentracija glukoze od 0.2 M do 1.7 M, iskorišćenje struje je manje u odnosu na amalgamisanu elektrodu staru 18 meseci. Različite faze koje se nalaze na površini daju različita iskorišćenja. Na površini elektrode tokom vremena verovatno dolazi do faznih transformacija i stvaranja termodinamički stabilnijih faza koje daju bolja iskorišćenja za RERG od sveže amalgamisane elektrode gde se površina nije još stabilisala reakcijama u čvrstoj fazi. Puferovani i nepuferovani rastvori pri pH=10 se potpuno isto ponašaju što se tiče iskorišćenja struje za RERG.

Na Sl. 4.28 prikazana je zavisnost iskorišćenja struje redukcije D-glukoze od vrednosti pH i gustine struje, na temperaturi 25 °C. Dobijena zavisnost ukazuje da iskorišćenje struje η_i opada sa povećanjem ukupne gustine struje, j_u . Važno je istaći da do naglog smanjenja iskorišćenja struje dolazi u oblasti potencijala negativnijih od potencijala na kojima se javlja granična struja i na kojima je ustanovljeno da se RIV odigrava preko Folmer-Heirovski mehanizma.

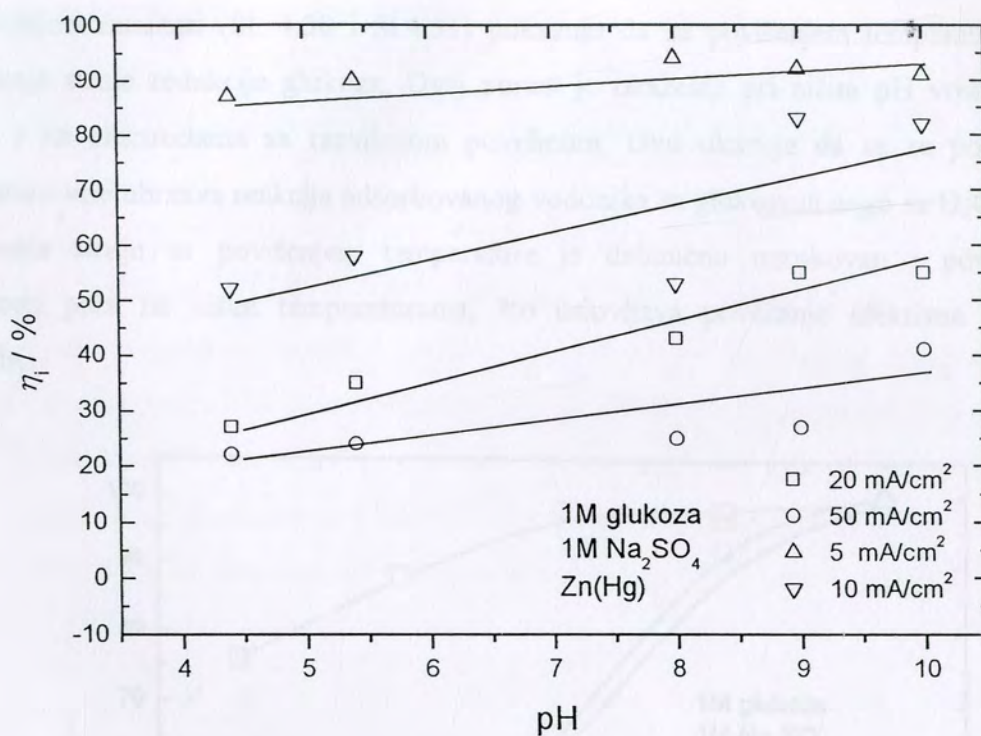
Visoka iskorišćenja struje redukcije dobijaju se pri gustinama katodne struje manjim od 10 mA cm^{-2} (Sl. 4.28). Na gustinama struje većim od 100 mA cm^{-2} vrednost iskorišćenja struje iznosi samo nekoliko procenata. Iskorišćenje struje raste sa povećanjem pH rastvora i najveće je za vrednost pH=10. Zavisnost iskorišćenja struje redukcije od pH za konstantnu gustinu struje od 5, 10, 20 i 50 mA cm^{-2} , ukazuje da sa povećanjem pH raste iskorišćenje struje (Sl. 4.29).



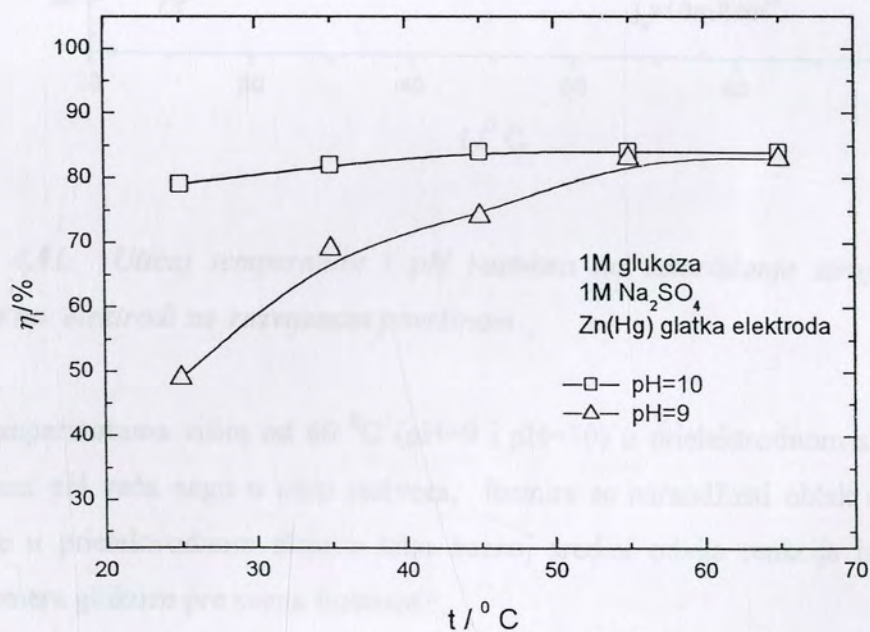
Slika 4.28. Zavisnost iskorišćenja struje od gustine struje za različite vrednosti pH rastvora

Ovi rezultati su u dobroj saglasnosti sa radovima Krajtona [153] koji je na katodi od amalgamisanog olova pri gustini struje od 10 mA cm^{-2} , sobnoj temperaturi i pH od 7 do 10 dobio iskorišćenje od 55%.

Uticaj temperature rastvora glukoze na iskorišćenje struje redukcije ispitivano je na glatkoj (Sl. 4.30) i elektrodi sa razvijenom površinom (mrežica) (Sl. 4.31) od amalgamisanog cinka u puferovanom rastvoru (pH=10, 1M glukoza + 1M Na₂SO₄, $t = 25, 35, 45, 55$ i 65°C).

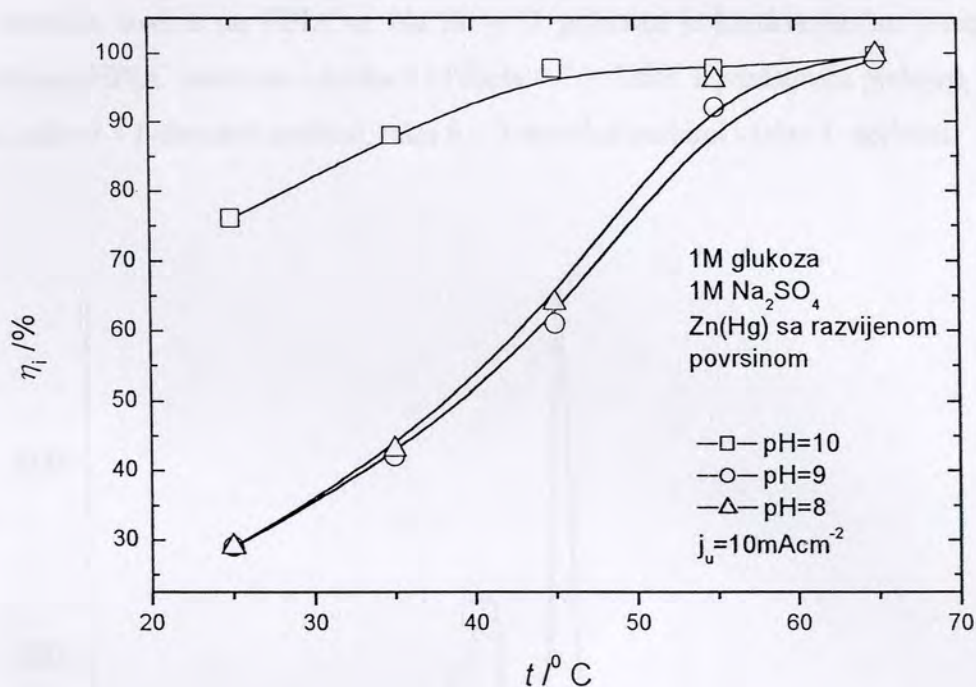


Slika 4.29. Zavisnost iskorišćenja struje redukcije glukoze od pH za različite gustine struje



Slika 4.30. Uticaj temperature i pH rastvora na iskorišćenje struje redukcije glukoze na glatkoj elektrodi (1 M glukoza + 1 M Na₂SO₄, $j_u = 10 \text{ mAcm}^{-2}$)

Dobijeni rezultati (Sl. 4.30 i Sl.4.31) pokazuju da sa povišenjem temperature raste iskorišćenje struje redukcije glukoze. Ovaj porast je izraženiji pri nižim pH vrednostima, $\text{pH} < 10$, i na elektrodama sa razvijenom površinom. Ovo ukazuje da se sa povišenjem temperature više ubrzava reakcija adsorbovanog vodonika sa glukozom nego sa H_2O . Porast iskorišćenja struje sa povišenjem temperature je delimično uzrokovan i povećanjem kvašljivosti pora na višim temperaturama, što uslovljava povećanje efektivne površine elektrode.



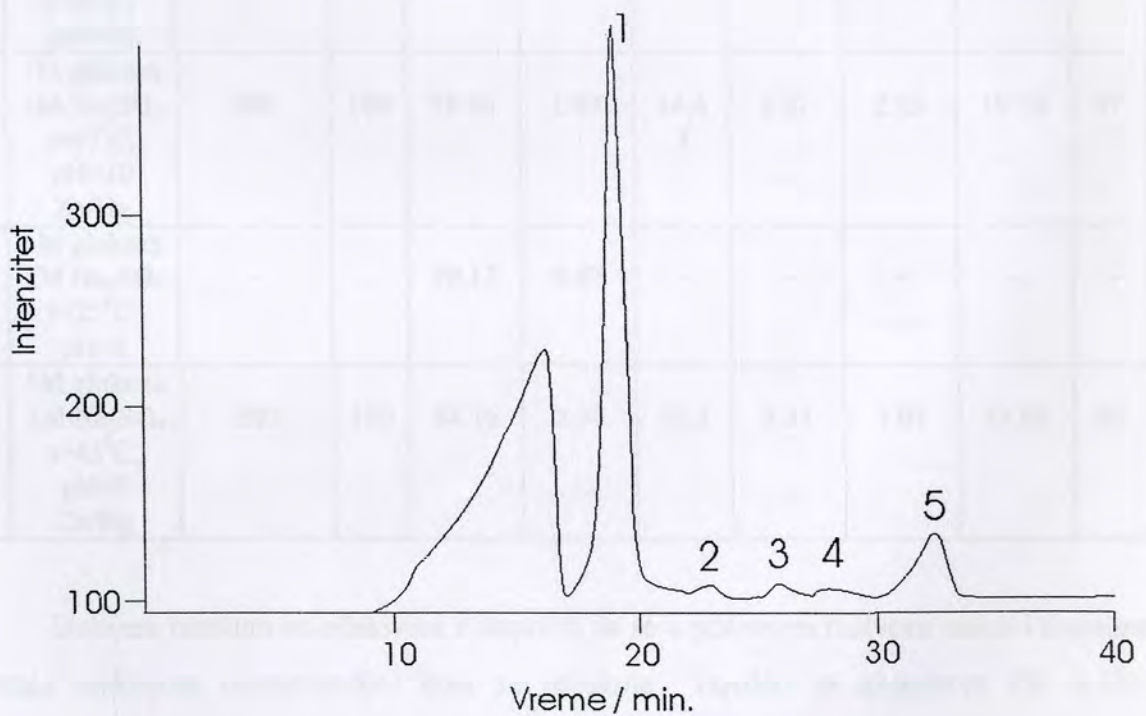
Slika 4.31 Uticaj temperature i pH rastvora na iskorišćenje struje redukcije glukoze na elektrodi sa razvijenom površinom

Na temperaturama višim od $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{pH}=9$ i $\text{pH}=10$) u prielektrodnom sloju katode, gde je vrednost pH veća nego u masi rastvora, formira se narandžasti oblak oko katode. Verovatno se u prielektrodnom sloju u tako baznoj sredini odvija reakcija izomerizacije (stvaranje izomera glukoze pre svega fruktoze).

Dobijeni eksperimentalni rezultati nedvosmisleno pokazuju da iskorišćenje struje RERG raste sa povišenjem temperature i pH rastvora u ispitivanoj oblasti ova dva parametra.

4.2.3. Ispitivanja produkata RERG tečnom hromatografijom

Sastav rastvora pre i posle elektrolize određivan je tečnom hromatografijom. Uzorci za hromatografsku analizu su uzeti nakon 180 minuta trajanja elektrolize pri gustini struje 200 mA cm^{-2} i temperaturi rastvora $t=45 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Za ovo vreme kroz ćeliju je prošlo 2160 C. Pri prolasku ove količine elektriciteta, pri teorijskom iskorišćenju struje od 100%, izreagovalo bi 20% glukoze (nastalo bi 20% sorbitola). Rastvori su napravljeni neposredno pre izvođenja eksperimenta. Nakon uzorkovanja rastvori su odlagani u merne posude na $t=5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sve do trenutka analize na HPLC-u. Na Sl. 4.32 prikazan je karakterističan hromatogram koji je dobijen HPLC analizom uzorka 2 (Tabela 4.7). Talas 1 predstavlja glukozu, talas 2 - fruktozu, talas 3 - 1-dezoksi-sorbitol, talas 4 - 2-dezoksi-sorbitol i talas 5 -sorbitol.



Slika 4.32 Hromatogram uzorka 2. Tabela 4.7

Hromatografskom analizom je ustanovljeno da se pored glukoze u početnom rastvoru nalazi i izomer fruktoza (uzorci 1 i 3). Posle procesa elektrohemijske redukcije u rastvoru se nalazi, pored proizvoda izomerizacije glukoze i njihovi redukovani proizvodi.

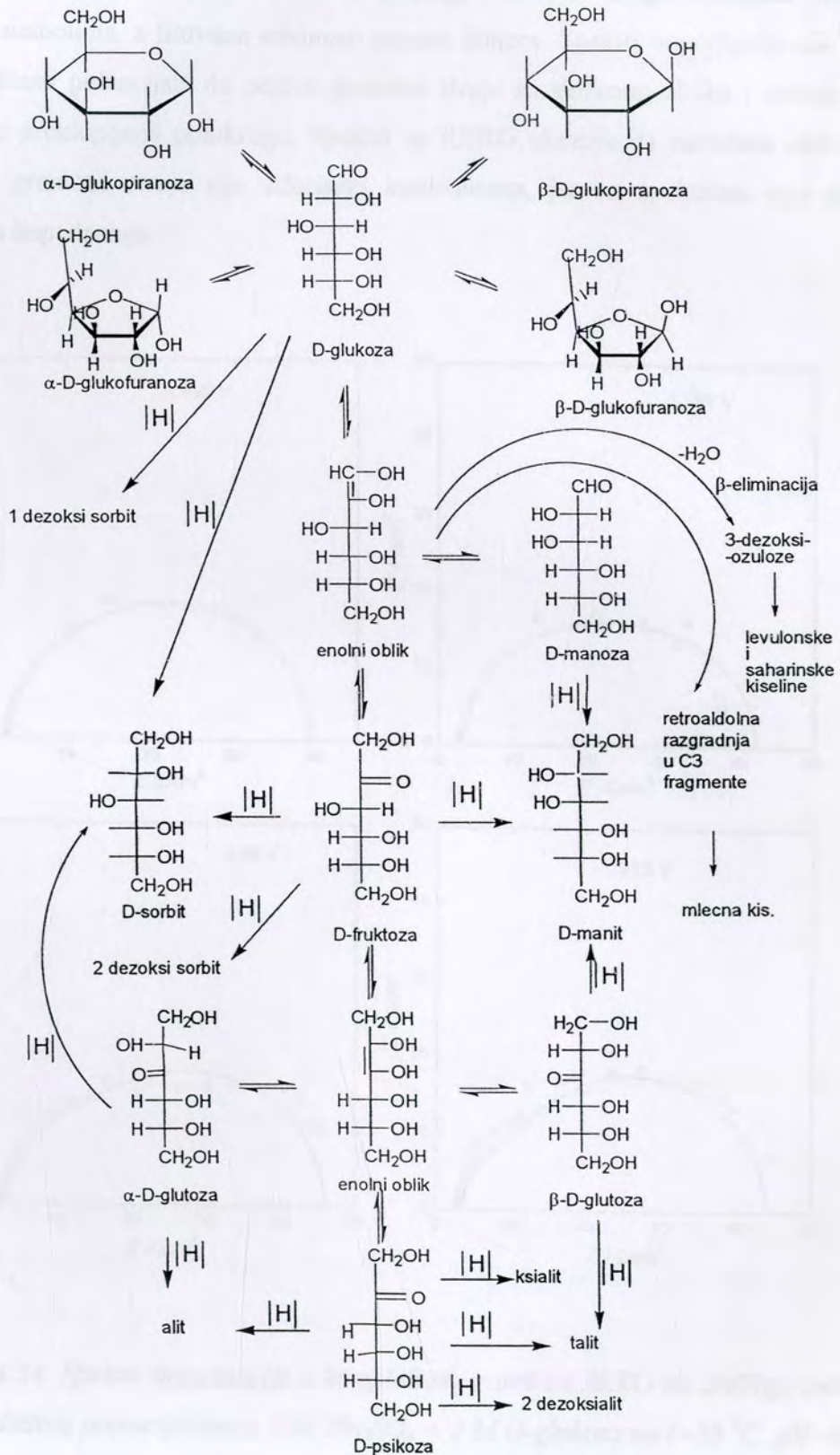
Od redukovanih proizvoda najveća je koncentracija sorbitola (14.4 i 10.1%) potom, 1-dezoksi sorbitol i 2-dezoksi sorbitol. Poređenjem eksperimentalnih rezultata merenja iskorišćenja struje redukcije glukoze i rezultata dobijenih HPLC spektroskopijom sa teorijski dobijenim iz Faradejevog zakona uočava se razlika od oko 1% što je u granicama tačnosti merenja. Takođe dobijena je dobra saglasnost između literaturnih podataka[154] i eksperimentalnih rezultata HPLC-a.

Tabela 4.7 Rezultati analize rastvora tečnom hromatografijom

red br.	elektrolit	j (mA/cm ²)	Δτ min	REAKTANTI mas. %		PROIZVODI mas. %				η _{i,u} %
				glukoza	fruktoza	sorbitol	1- dezoksi sorbitol	2- dezoksi sorbitol	ukupno red.	
1	1M glukoza 1M Na ₂ SO ₄ t=25°C, pH=10	-	-	96.12	3.88	-	-	-	-	-
2	1M glukoza 1M Na ₂ SO ₄ t=45°C, pH=10 Zn/Hg	200	180	78.03	1.03	14.4 3	3.07	2.23	19.73	97
3	1M glukoza 1M Na ₂ SO ₄ t=25°C, pH=8	-	-	99.13	0.87	-	-	-	-	-
4	1M glukoza 1M Na ₂ SO ₄ t=45°C, pH=8 Zn/Hg	200	180	84.16	2.57	10.1	3.31	1.01	14.42	65

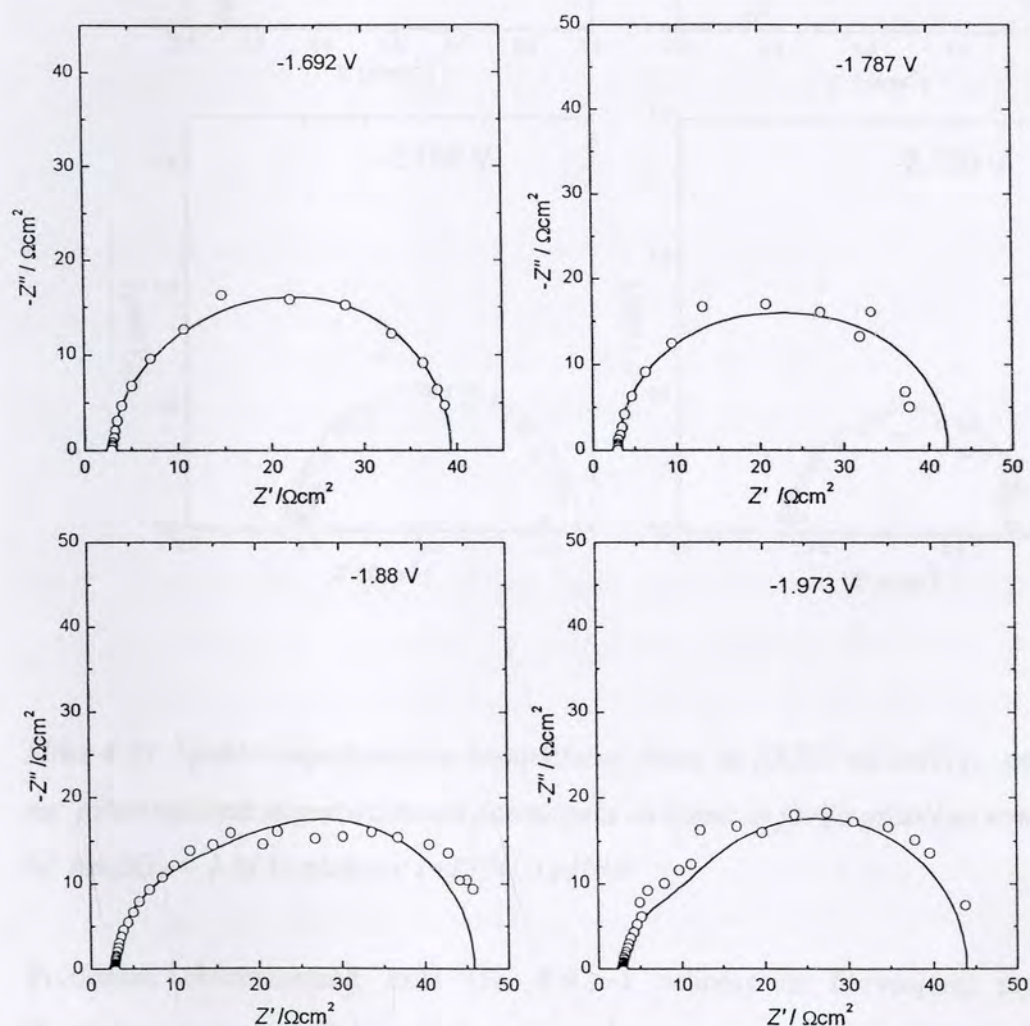
Dobijeni rezultati su očekivani s obzirom da se u početnom rastvoru nalazi i fruktoza (nastala reakcijom izomerizacije) koja se redukuje zajedno sa glukozom (Sl. 4.33). Redukcijom fruktoze mogu se dobiti dva šećerna alkohola (polioli): sorbitol i manitol. Redukcijom fruktoze dobija se i 2-dezoksi sorbitol a redukcijom glukoze nastaje i 1-dezoksi sorbitol. U ovom slučaju sorbitol predstavlja međuproizvod (intermedijer) na putu do potpune redukcije karbonilne grupe (C=O grupa se redukuje preko alkoholne do CH₂ grupe). Sorbitol je moguće dobiti i redukcijom nastalog izomera glukoze α-D-glutoze.

Slika 4.33. Homogene hemijske reakcije u sistemu D-glukoza voda i redukcionim proizvodima nastalih izomera[155]



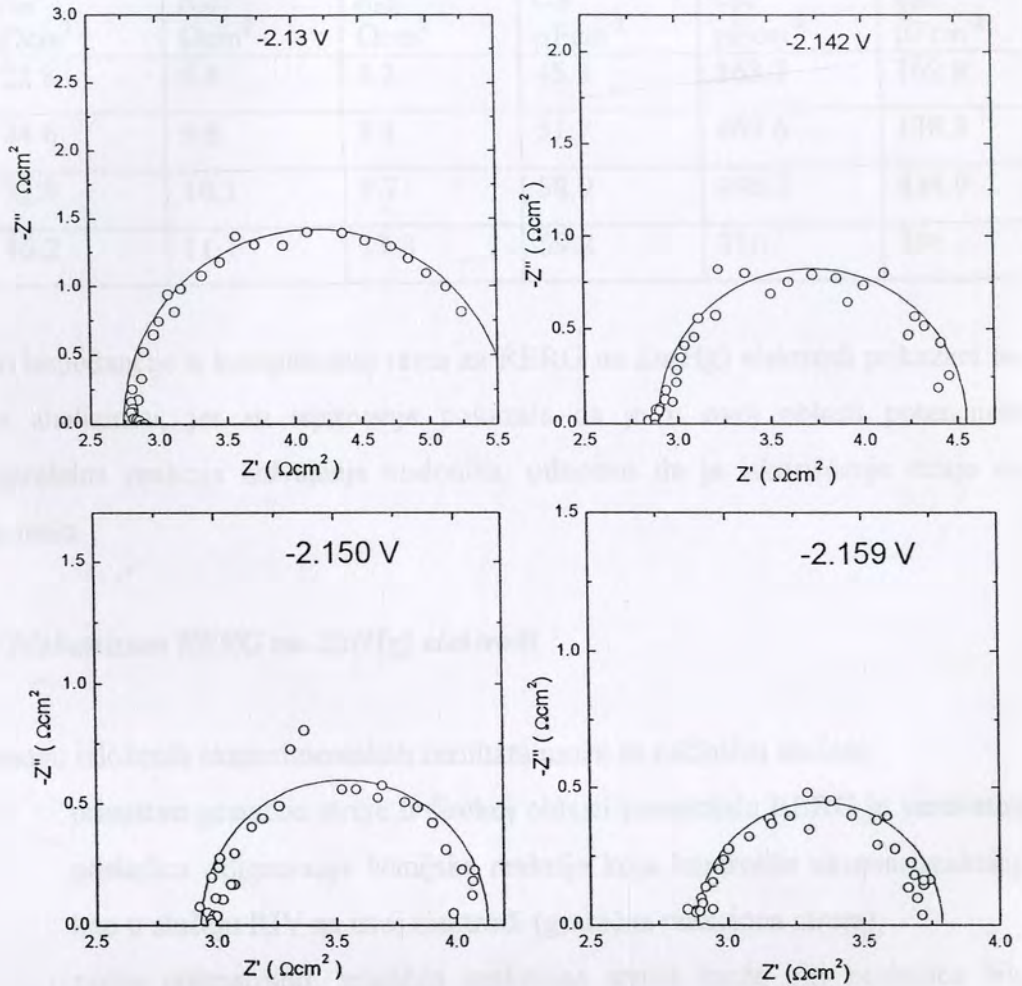
4.2.4. Spektri impedancije za RERG na Zn(Hg) elektrodi

Na Sl. 4.34 i Sl.4.35 prikazani su spektri impedancije u kompleksnoj ravni na karakterističnim potencijalima za RERG na Zn(Hg) elektrodi. Eksperimentalne vrednosti prikazane su simbolima, a fitovane vrednosti punom linijom. Spektri impedancije (Sl. 4.34) snimljeni u oblasti potencijala do pojave granične struje su složenog oblika i sastoje se od dva delimično preklapljenih polukrugova. Spektri za RERG ukazuju da navedena reakcija na potencijalima granične struje nije difuziono kontrolisana, jer na spektrima nije prisutna Warburg-ova impedancija.



Slika 4.34. Spektri impedancije u kompleksnoj ravni za RERG na Zn(Hg), snimljeni na različitim potencijalima u 1 M Na_2SO_4 + 1 M D-glukoza na $t=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$

Spektri impedancije snimljeni na potencijalima negativnijim od potencijala na kojima se javlja granična struja se sastoje od jednog polukruga (Sl. 4.35).



Slika 4.35. Spektri impedancije u kompleksnoj ravni za RERG na Zn(Hg), snimljeni na potencijalima negativnijim od potencijala na kome se javlja granična struja, u $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1\text{ M D-glukoza}$, $t=25\text{ }^\circ\text{C}$, i $\text{pH}=8$

Primenom ekvivalentnog kola (Sl. 4.9) i nelinearnim fitovanjem, metodom najmanjih kvadrata (program IDA), određene su vrednosti parametara ekvivalentnog kola na različitim potencijalima. Dobijene vrednosti za parametre kola prikazane su u tabeli 4.8.

Tabela 4.8. Fitovani parametri ekvivalentnog kola (Slika 4.9) za RERG na Zn(Hg) (1M Na₂SO₄ + 1 M D-glukoza)

E/V (ZKE)	R_{ct} Ωcm^2	R_{p1} Ωcm^2	R_{p2} Ωcm^2	C_{dl} μFcm^{-2}	C_{p1} μFcm^{-2}	C_{p2} μFcm^{-2}
-1 692	22.8	8.4	5.2	45 8	263 7	162.8
-1 787	24 6	9.6	5 1	51 7	469 6	138 3
-1.880	23 9	10.3	8.7	58 9	498.5	434.9
-1.973	16.2	11 1	13 8	59.2	380	306

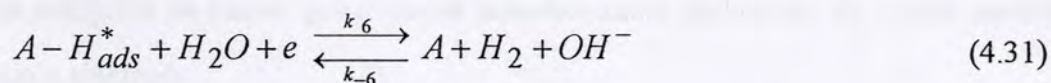
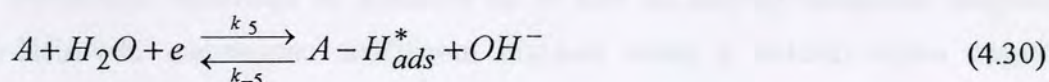
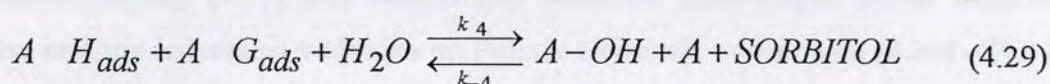
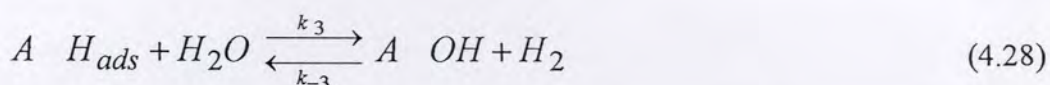
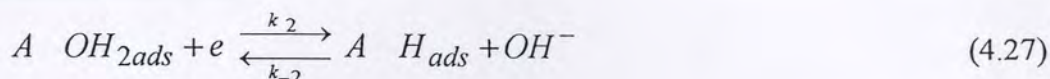
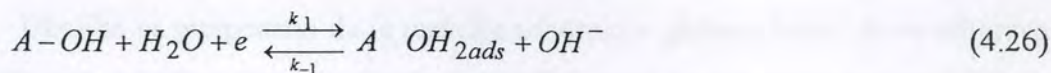
Spektri impedancije u kompleksnoj ravni za RERG na Zn(Hg) elektrodi prikazani na Sl. 4.35 nisu analizirani, jer su ispitivanja pokazala da je u ovoj oblasti potencijala dominantna paralelna reakcija izdvajanja vodonika, odnosno da je iskorišćenje struje za RERG veoma malo.

4.2.5. Mehanizam RERG na Zn(Hg) elektrodi

Na osnovu izloženih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti sledeće:

- 1) prisustvo granične struje u širokoj oblasti potencijala RERG je verovatno posledica odigravanja hemijske reakcije koja kontroliše ukupnu reakciju, kao u slučaju RIV na istoj elektrodi (granična reakciona struja);
- 2) opšte posmatrano, granična reakciona struja može biti posledica bilo odigravanja homogene ili heterogene hemijske reakcije. Ukoliko bi homogena hemijska reakcija kao elementarni stupanj određivala ukupnu brzinu reakcije, onda u tom slučaju ukupna brzina RERG ne bi zavisila od razvijenosti površine Zn(Hg) elektrode. Eksperimentalni rezultati pokazuju da se brzina RERG povećava sa povećanjem realne površine Zn(Hg) elektrode.

Na osnovu prethodnih razmatranja i dobijenih eksperimentalnih rezultata predložen je mehanizam istovremene redukcije D-glukoze i reakcije izdvajanja vodonika koji se sastoji od sledećih elementarnih stupnjeva[156]

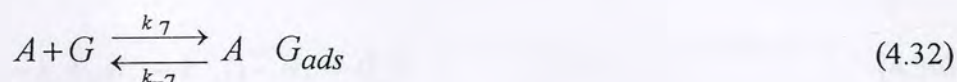


gde je H^* - adsorbovani vodonik na čistoj metalnoj površini, A- aktivni centar na površini Zn(Hg) katode.

Elementarne reakcije (4.26) - (4.28) su iste kao i u slučaju RIV na Zn(Hg) elektrodi. Kao što je već diskutovano, navedeni mehanizam za RIV predviđa aktivno učešće hidratisanog oksida metala (A-OH). Elementarna reakcija (4.29) redukcije D-glukoze je heterogena hemijska reakcija koja se odigrava na površini Zn(Hg) elektrode u kojoj učestvuju adsorbovani vodonik, H_{ads} , adsorbovana D-glukoza, G_{ads} , i molekuli vode (trimolekularna reakcija). Ovaj elementarni stupanj se odigrava paralelno stupnju (4.27), tako da su reakcija izdvajanja vodonika i redukcije glukoze u konkurenciji i imaju zajedničke elementarne stupnjeve (4.26) i (4.27).

Važno je istaći da se po predloženom mehanizmu (4.26) – (4.29) navedene paralelne reakcije odigravaju u oblasti potencijala od potencijala otvorenog kola do oblasti potencijala gde se javlja granična struja na polarizacionim krivim.

Ukoliko se pretpostavi da je reakcija adsorpcije glukoze brza i da se odigrava pod Lengmirevim uslovima samo na metalnoj površini, onda se ona može predstaviti sledećom elementarnom reakcijom.



U tom slučaju adsorpcija glukoze bi bila u konkurenciji sa adsorpcijom vodonika (elementarni stupanj (4.30) koji nastaje kao reakcioni intermedijer tokom odigravanja paralelne reakcije izdvajanja vodonika po Folmer-Heirovski mehanizmu (4.30) – (4.31) na metalnoj površini.

Predhodna ispitivanja su pokazala da se RIV na Zn(Hg) amalgamu odigrava po Folmer-Heirovski mehanizmu značajnom brzinom samo u oblasti veoma negativnih potencijala i da je stepen pokrivenosti adsorbovanim vodonikom veoma mali, tj $\theta_H \rightarrow 0$, pa se može zaključiti da stepen pokrivenosti adsorbovanom glukozom, θ_G , neće zavistiti od potencijala elektrode.

4.2.6. Teorijska razmatranja brzine elementarnih stupnjeva u zavisnosti od potencijala

Za elementarne reakcije (4.26-4.32) mogu se napisati sledeći teorijski zakoni brzine:

$$v_1 = k_1 (1 - \theta_H - \theta_O) \exp\left(\frac{\beta_1 F}{RT} \eta\right) - k_{-1} C_{OH} - \theta_O \exp\left[-\frac{(1 - \beta_1) F}{RT} \eta\right] \quad (4.33)$$

$$v_1 = k_1 (1 - \theta_H - \theta_O) - k_{-1} \theta_O$$

$$v_2 = k_2 \theta_O \exp\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right) - k_2 C_{OH} - \theta_H \exp\left[-\frac{(1 - \beta_2) F}{RT} \eta\right]$$

$$v_2 = k_2 \theta_o - k_{-2} \theta_H \quad (4.34)$$

$$v_3 = k_3 \theta_H - k_{-3} (1 - \theta_H - \theta_o) \quad (4.35)$$

$$v_4 = k_4 \theta_H \theta_G - k_{-4} (1 - \theta_H - \theta_o) \quad (4.36)$$

$$v_5 = k_5 (1 - \theta_H) \exp\left(\frac{\beta_5 F}{RT} \eta\right) - k_{-5} \theta_H \exp\left[-\frac{(1 - \beta_5) F}{RT} \eta\right] C_{OH^-} \quad (4.37)$$

$$v_5 = k_5' (1 - \theta_H) - k_{-5}' \theta_H$$

$$v_6 = k_6 \theta_H^* \exp\left(\frac{\beta_6 F}{RT} \eta\right) - k_{-6} C_{OH^-} (1 - \theta_H^*) \exp\left[-\frac{(1 - \beta_6) F}{RT} \eta\right]$$

$$v_6 = k_6' \theta_H - k_{-6}' (1 - \theta_H) \quad (4.38)$$

U jednačinama (4.33) - (4.38), θ_H označava stepen pokrivenosti adsorbovanim vodonikom na površinskom oksidu cinka, θ_o stepen pokrivenosti adsorbovanog $Zn-OH_2$ intermedijera (delimično redukovan oksid), i θ_G stepen pokrivenosti adsorbovanom glukozom, $k_{\pm 1}$ - predstavljaju elektrohemijske konstante brzine date u $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Brzine elementarnih stupnjeva (4.37) i (4.38) neće biti dalje razmatrane, obzirom na činjenicu da je brzina elektrohemijske redukcije glukoze zanemarljiva u oblasti potencijala gde se reakcija izdvajanja vodonika odigrava preko elementarnih stupnjeva (4.30) i (4.31).

Ukoliko je adsorpcija glukoze brza, tj. nalazi se u kvazi ravnoteži, onda se može napisati.

$$k_7 C_G (1 - \theta_H^* - \theta_G) = k_{-7} \theta_G \quad (4.39)$$

odnosno

$$k_7 C_G = \frac{k_{-7} \theta_G}{1 - \theta_H^* - \theta_G} \quad (4.40)$$

S obzirom da je stepen pokrivenosti θ_H^* na metalnoj površini Zn(Hg) elektrode veoma mali, jednačina za adsorpciju glukoze (4.40) se može uprostiti i napisati u sledećem obliku.

$$C_G K_7 = \frac{\theta_G}{1 - \theta_G}, \quad \theta_G = \frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \quad (4.41)$$

Pošto su centri adsorpcije atomskog vodonika po mehanizmu (4.26) – (4.28) i centri adsorpcije glukoze različiti, može se konstatovati da adsorpcija navedenih čestica nije u kompeticiji.

U stacionarnim uslovima ukupna brzina RERG i RIV na konstantnoj gustini struje, j , se može prikazati preko jednačine za bilans naelektrisanja.

$$v_u = \frac{j}{F} = -(v_1 + v_2) \quad (4.42)$$

Iz bilansa masa, može se izračunati zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog vodonika, θ_H , i adsorbovane glukoze, θ_G , od potencijala. Bilans masa za H_{ads} je:

$$v_{\theta_H} = \frac{q}{F} \left(\frac{d\theta_H}{dt} \right)_E = v_2 - v_3 - v_4 \quad (4.43)$$

gde je q -maksimalno površinsko naelektrisanje koje odgovara zasićenju površine adsorbovanim intermedijerom, odnosno uslovu da je $\theta_H = 1$

U stacionarnom stanju $v_{\theta_H} = 0$ tj.

$$v_2 = v_3 + v_4 \quad (4.44)$$

odnosno

$$k_2 \theta_0 - k_{-2} \theta_H = k_3 \theta_H - k_{-3} (1 - \theta_H - \theta_0) + k_4 \theta_H \theta_G - k_{-4} (1 - \theta_H - \theta_0) \quad (4.45)$$

Ako zanemarimo brzine povratnih elementarnih stupnjeva (4.35) i (4.36) dobija se sledeća jednačina.

$$k_2\theta_0 - k_{-2}\theta_H = k_3\theta_H + k_4\theta_H\theta_G \quad (4.46)$$

Kombinovanjem jednačina (4.46) i (4.41) dobija se:

$$k_2'\theta_0 - k_{-2}'\theta_H = k_3\theta_H + k_4\theta_H \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \right) \quad (4.47)$$

Rešavanjem jednačine (4.47) po θ_0 , dobija se:

$$\theta_0 = \frac{\theta_H \left[k_3 + k_{-2}' + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \right) \right]}{k_2'} \quad (4.48)$$

Jednačina (4.48) daje zavisnost između stepena pokrivenosti intermedijera Zn-OH₂, θ_0 , i stepena pokrivenosti intermedijera H_{ads}, θ_H

U stacionarnom stanju brzina formiranja intermedijera Zn-OH₂ jednaka je brzini njegovog trošenja.

$$v_1 = v_2 \quad (4.49)$$

$$k_1(1 - \theta_H - \theta_0) - k_{-1}\theta_0 = k_2\theta_0 - k_{-2}\theta_H$$

Rešavanjem jednačine (4.49) po θ_H , dobija se:

$$\theta_H = \frac{k_1' - \theta_0(k_1' + k_{-1}' + k_2')}{k_1' - k_{-2}'} \quad (4.50)$$

Kombinovanjem jednačine (4.50) i jednačine (4.48) dobija se eksplicitno rešenje za θ_0 u funkciji odgovarajućih elektrohemijskih i hemijskih konstanti brzina elementarnih stupnjeva.

$$\theta_0 = \frac{k_1'k_3 + k_1k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \right)}{k_1'k_2' + (k_1' + k_{-1}' + k_2') \left[k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \right) \right]} \quad (4.51)$$

Ispitivanja kinetike RIV na Zn(Hg) elektrodi bez prisustva glukoze su pokazala da je $k_1 \gg k_2$, i da nema direktne kompeticije u adsorpciji vodonika i glukoze jer su aktivni centri za adsorpciju različiti. Ako se zanemari brzina povratne elektrohemijske reakcije (4.26), onda se iz izraza (4.51) dobija.

$$\theta_0 = \frac{k_3 + k_4 \left(\frac{k_7 C_G}{1 + k_7 C_G} \right)}{k_2 + k_3 + k_4 \left(\frac{k_7 C_G}{1 + k_7 C_G} \right)} \quad (4.52)$$

Kombinovanjem jednačina (4.50) i (4.52) dobija se izraz za zavisnost stepena pokrivenosti θ_H od odgovarajućih konstanti brzina elementarnih reakcija, konstante ravnoteže adsorpcije glukoze, K_7 , i koncentracije glukoze, C_G .

$$\theta_H = \frac{k_2'}{k_2' + k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 + C_G} \right)} \quad (4.53)$$

Pošto u jednačinama (4.52) i (4.53) figuriše elektrohemijska konstanta brzine elementarnog stupnja (4.27), k_2 , jasno je da su stepeni pokrivenosti θ_H i θ_0 funkcije elektrodnog potencijala.

Kod ispitivanja kinetike RIV na Zn(Hg) elektrodi bez prisustva glukoze u rastvoru, nelinearnim fitovanjem krivih polarizacije i parametara ekvivalentnog kola za impedansna merenja, određene su vrednosti odgovarajućih konstanti brzina za elementarne stupnjeve, k_2 , k_3 . Da bi se pokazala zavisnost θ_H i θ_G od potencijala, pri jednovremenom odigravanju RIV i RERG na Zn(Hg) elektrodi u prisustvu glukoze u rastvoru, potrebno je odrediti konstantu brzine elementarnog stupanja (4.29), k_4 (heterogena hemijska reakcija), i konstantu ravnoteže adsorpcije glukoze, K_7 .

Kombinovanjem jednačine za ukupnu struju RIV i RERG (4.42), odgovarajućih jednačina za brzinu elementarnih stupnjeva (4.33) i (4.34) i odgovarajućih jednačina za stepene pokrivenosti adsorbovanim intermedijerima, θ_H i θ_0 , (4.52) i (4.53) dobija se jednačina za ukupnu struju RIV i RERG na Zn(Hg) elektrodi u kojoj figurišu odgovarajuće elektrohemijske i hemijske konstante brzina elementarnih stupnjeva:

$$j_u = Fk_2' \frac{\left[k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 + C_G}{1 + K_7 C_G} \right) \right]}{k_2' + k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 + C_G} \right)} \quad (4.54)$$

Teorijsko iskorišćenje struje po RERG dobija se deljenjem parcijalne gustine struje za RERG sa ukupnom gustinom struje (jednačinom (4.54)). Parcijalna struja RERG je:

$$j_G = -Fk_4 \theta_H \theta_G \quad (4.55)$$

Kombinovanjem jednačina (4.41) i (4.53) sa jednačinom (4.55) dobija se:

$$j_G = Fk_4 \frac{k_2' \left[k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 + C_G} \right) \right]}{\left[k_2' + k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 + C_G} \right) \right]^2} \quad (4.56)$$

Deljenjem jednačine (4.56) sa jednačinom (4.54) dobija se izraz za teorijsko iskorišćenje struje za predloženi mehanizam jednovremenog izdvajanja vodonika i elektrohemijske reakcije redukcije glukoze na Zn(Hg) elektrodi.

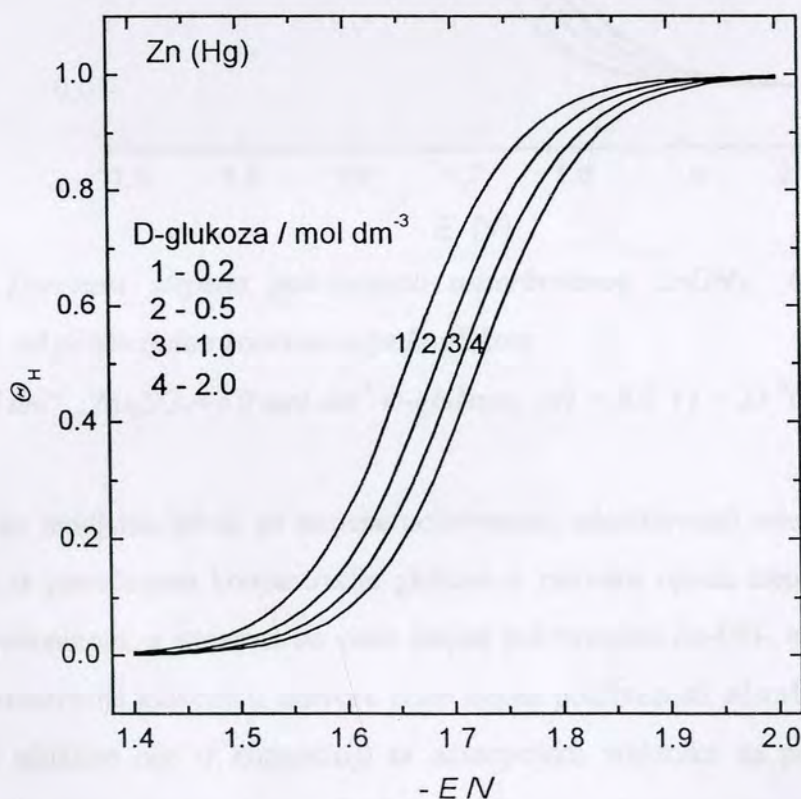
$$\eta_G = \frac{j_G}{j} = \frac{k_4}{k_2' + k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 + C_G} \right)} \quad (4.57)$$

Nelinearnim fitovanjem parametara ekvivalentnog kola (tabela 4.8) i odgovarajućih krivih polarizacije za RERG određene su konstante brzine elementarnih reakcija (4.26) – (4.31) kojima je prikazan reakcioni put za jednovremeno odigravanje RIV i RERG na amalgamu cinka. Tako izračunate vrednosti za konstante brzina prikazane su u tabeli 4.9

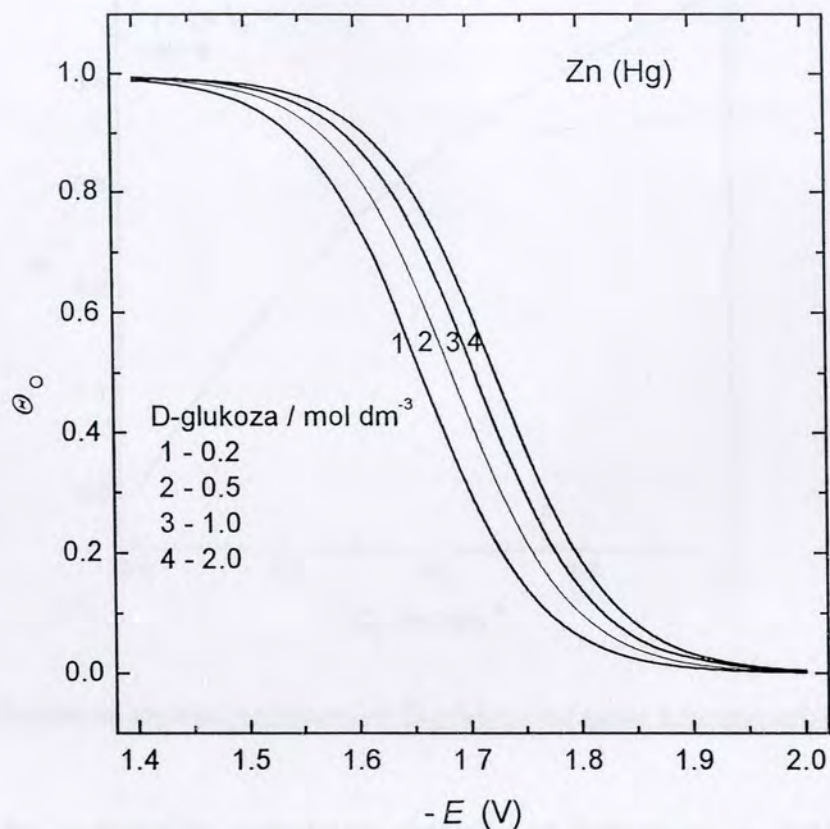
Tabela 4.9. Konstante brzina elementarnih stupnjeva RIV I RERG na Zn(Hg) dobijene nelinearnim fitovanjem krivih polarizacije i spektara impedancije

pH	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_4	k_5	k_{-5}	k_6	K_7
8.0	$3 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	1.210^{-22}	10^{-19}	$5 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	0.5
10.0	$2 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	$8 \cdot 10^{-23}$	10^{-19}	$3 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	0.5

Primenom jednačina (4.52) i (4.53) koje daju zavisnosti stepena pokrivenosti adsorbovanih intermedijera od odgovarajućih konstanti brzine elementarnih reakcija, čije su vrednosti date u tabeli 4.9, izračunate su vrednosti stepena pokrivenosti, Θ_H i Θ_O od potencijala, što je prikazano na Sl.4.36 i Sl.4.37 respektivno.



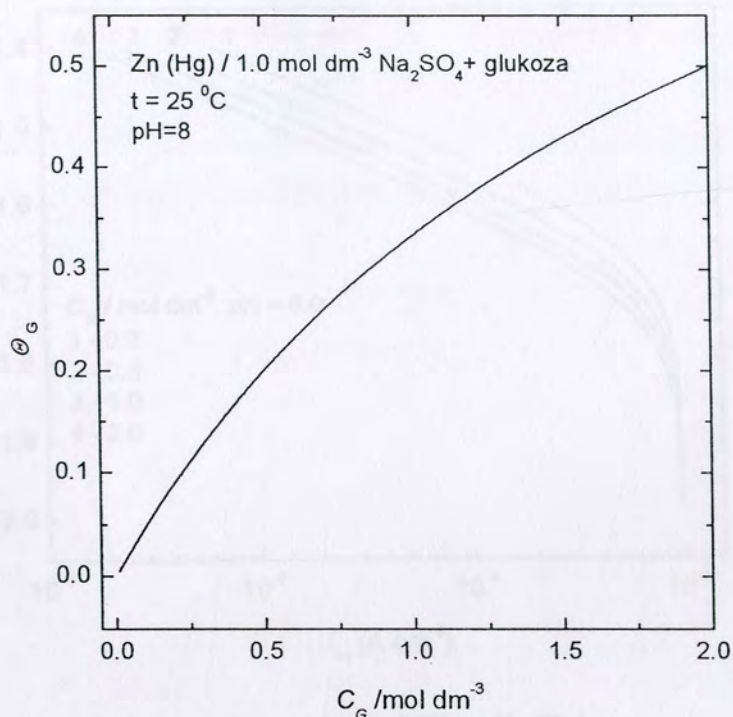
Sl.4.36. Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog vodonika, Θ_H , od potencijala i koncentracije glukoze na Zn(Hg) elektrodi ($1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ D-glukoza}$, pH= 8.0 i $t = 25^\circ\text{C}$).



Sl.4.37 Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog $ZnOH_2$, Θ_0 na $Zn(Hg)$ elektrodi, od potencijala i koncentracije D-glukoze
($1.0 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4 + 1.0 \text{ mol dm}^{-3} D\text{-glukoza}$, $pH = 8.0$ i $t = 25^\circ C$).

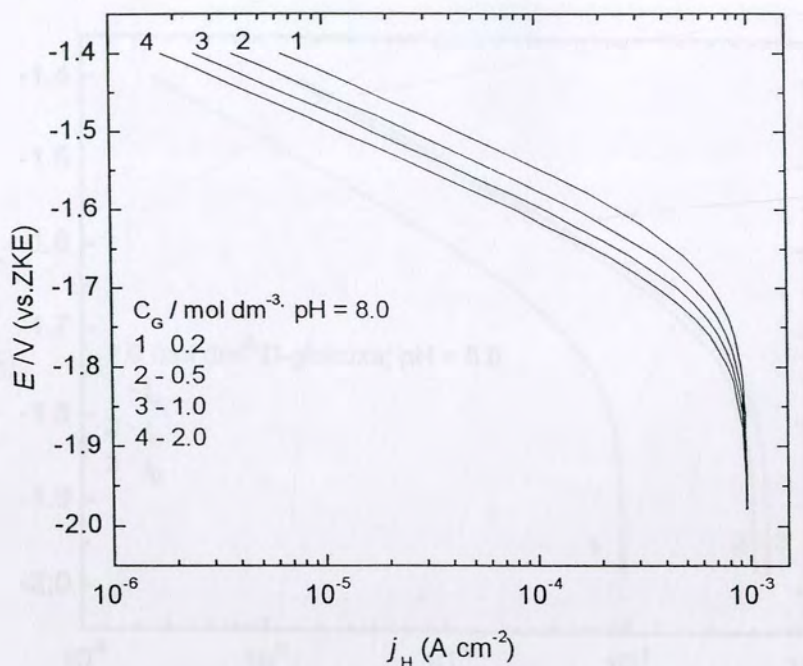
Analizom teorijskih krivih za stepene pokrivenosti adsorbovanih intermedijera može se zaključiti da sa povećanjem koncentracije glukoze u rastvoru opada stepen pokrivenosti adsorbovanim vodonikom, a istovremeno raste stepen pokrivenosti $Zn-OH_2$ intermedijera. Sa povećanjem koncentracije glukoze u rastvoru raste stepen pokrivenosti adsorbovane glukoze. Iako adsorpcija glukoze nije u konkurenciji sa adsorpcijom vodonika sa porastom njenog stepena adsorpcije raste ukupna brzina RERG (4.29) što uslovljava uspostavljanje manje stacionarne vrednosti za Θ_H .

Primenom jednačine (4.32) za adsorpciju glukoze i izračunate vrednosti za konstantu adsorpcije K_7 , dobijena je adsorpciona izoterma za glukozu (Sl.4.38).



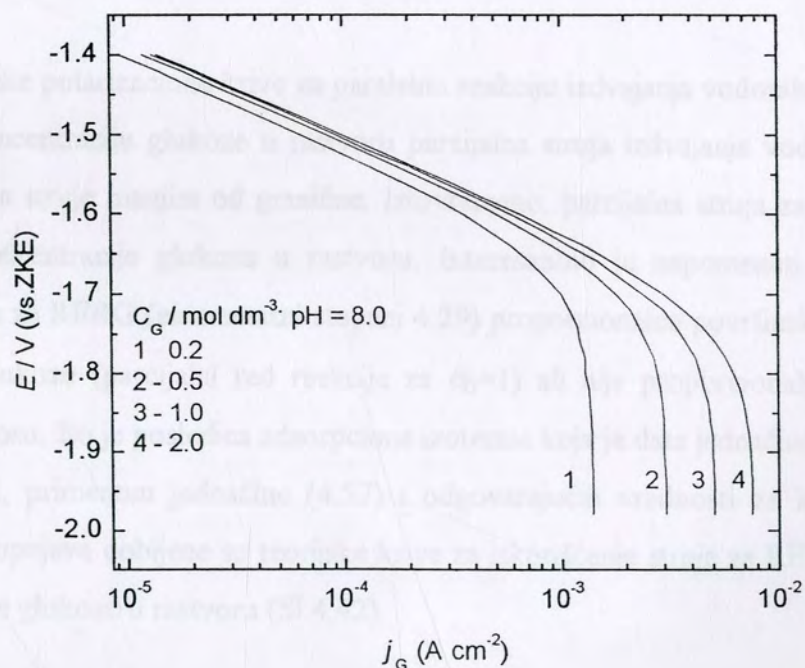
Sl.4.38. Zavisnost stepena pokrivenosti D-glukoze od njene koncentracije u rastvoru

U cilju što detaljnijeg razmatranja predloženog mehanizma za RIV i RERG na Zn(Hg) elektrodi prikazane su odvojeno teorijske polarizacione krive za RIV (Sl.4.39) i RERG (Sl.4.40) za različite koncentracije glukoze u rastvoru. Na Sl.4.41, pored parcijalnih polarizacionih krivih RIV i RERG, prikazana je i ukupna katodna brzina.



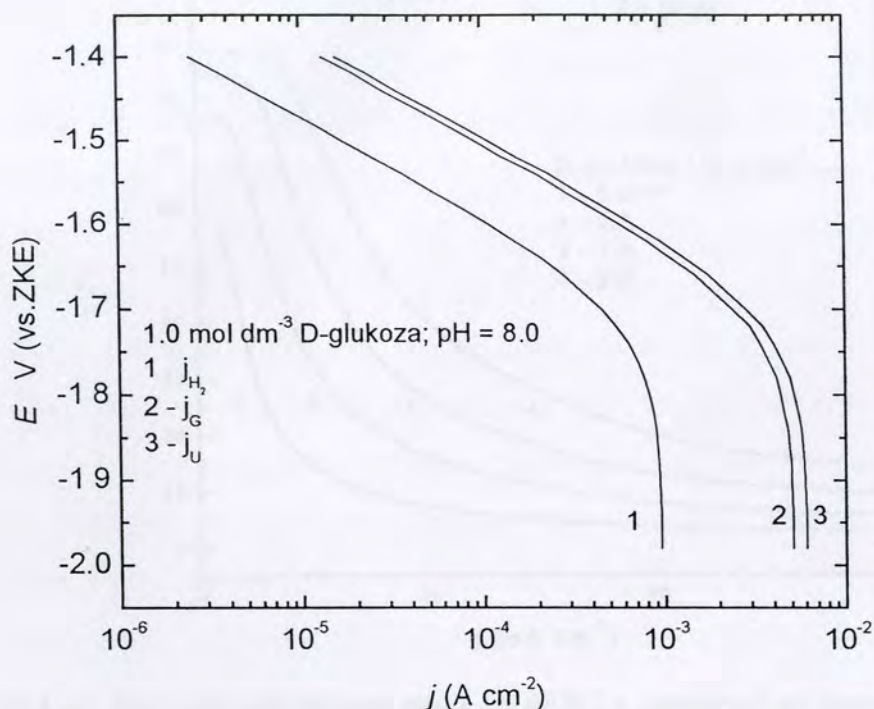
Sl.4.39. Teorijske krive polarizacije za RIV na Zn(Hg),

(1 0 mol dm^{-3} Na_2SO_4 + x mol dm^{-3} D-glukoze, $t = 25\ ^\circ C$, $pH=8$).



Sl.4.40. Teorijske krive polarizacije za RERG na Zn(Hg),

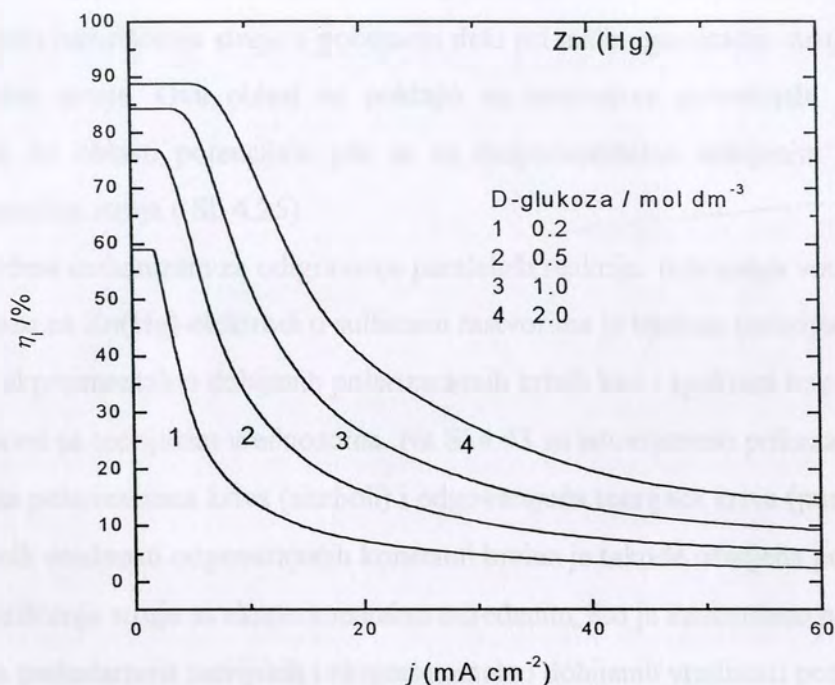
(1 0 mol dm^{-3} Na_2SO_4 + x mol dm^{-3} D-glukoze, $t = 25\ ^\circ C$, $pH=8$).



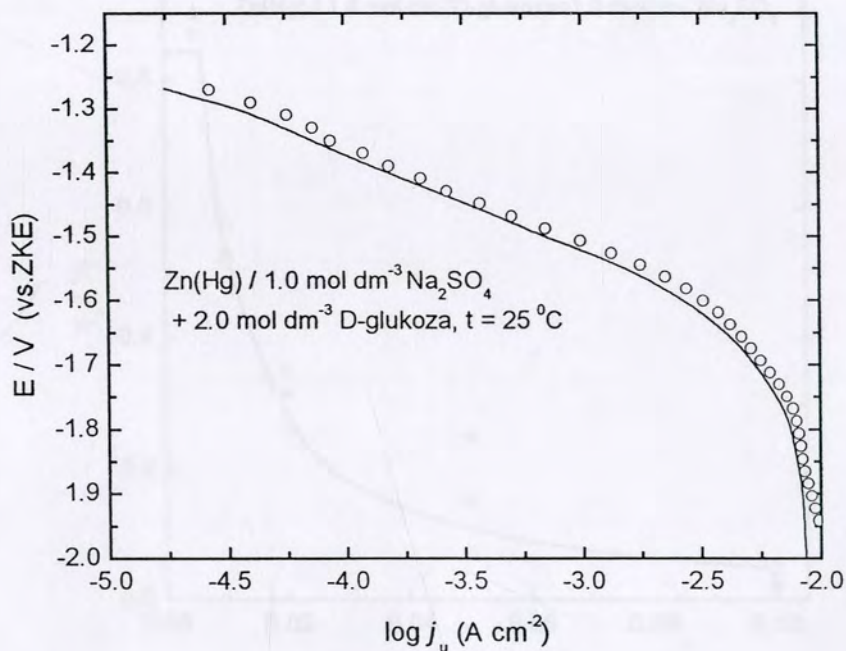
Sl.4.41 Teorijske krive polarizacije za RIV (1), RERG (2) i zbirna polarizaciona kriva (3) na Zn(Hg) elektrodi (1 0 mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 1 0 mol dm⁻³ D-glukoza, $t = 25^{\circ}\text{C}$, pH=8.0).

Teorijske polarizacione krive za paralelnu reakciju izdvajanja vodonika, ukazuju da sa povećanjem koncentracije glukoze u rastvoru parcijalna struja izdvajanja vodonika opada ali samo do gustina struje manjim od granične. Istovremeno, parcijalna struja za RERG raste sa povećanjem koncentracije glukoze u rastvoru. Interesantno je napomenuti da je granična reakciona struja za RERG (elementarni stupanj 4.29) proporcionalna površinskoj koncentraciji adsorbovane glukoze (parcijalni red reakcije za $\theta_G=1$) ali nije proporcionalna koncentraciji glukoze u rastvoru, što je posledica adsorpcione izoterme koja je data jednačinom (4.41).

Najzad, primenom jednačine (4.57) i odgovarajućih vrednosti za konstante brzina elementarnih stupnjeva dobijene su teorijske krive za iskorišćenje struje za RERG u zavisnosti od koncentracije glukoze u rastvoru (Sl.4.42).



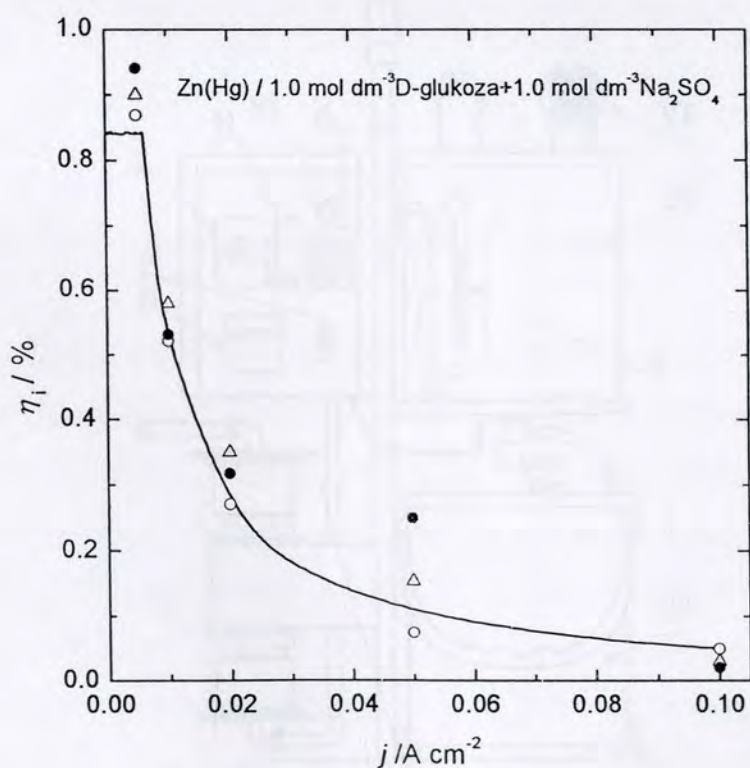
Sl.4.42. Teorijsko iskorišćenje struje za RERG u zavisnosti od koncentracije glukoze i gustine struje na Zn(Hg) elektrodi ($1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + x \text{ mol dm}^{-3} \text{ D-glukoza}$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8.0$).



Sl.4.43. Polarizacione kriva za paralelno izdvajanje vodonika i redukciju glukoze na elektrodi Zn(Hg) (0) eksperimentalna (○) teorijska polarizaciona kriva ($1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ D-glukoza}$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8.0$).

Teorijsko iskorišćenje struje u početnom delu pri malim gustinama struje praktično ne zavisi od gustine struje. Ova oblast se poklapa sa intervalom potencijala od potencijala otvorenog kola do oblasti potencijala gde se na eksperimentalno dobijenim polarizacionim krivim javlja granična struja (Sl. 4.25).

Predloženi mehanizam za odigravanje paralelnih reakcija izdvajanja vodonika i redukcije glukoze na Zn(Hg) elektrodi u sulfatnim rastvorima je testiran poredjenjem odgovarajućih eksperimentalno dobijenih polarizacionih krivih kao i spektara impedancije u kompleksnoj ravni sa teorijskim vrednostima. Na Sl.4.43 su istovremeno prikazane eksperimentalna polarizaciona kriva (simboli) i odgovarajuća teorijska kriva (puna linija). Provera fitovanih vrednosti odgovarajućih konstanti brzina je takođe uradjena poredjenjem teorijskog iskorišćenja struje sa eksperimentalno određenim, što je ilustrovano na Sl.4.44. Izuzetno dobra podudarnost teorijskih i eksperimentalno dobijenih vrednosti potvrđuje valjanost predloženog mehanizma.

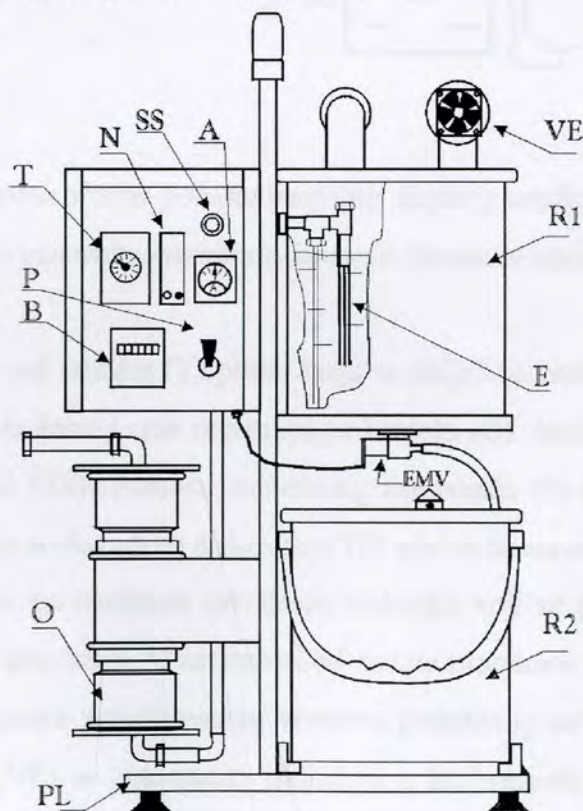


Sl.4.44. Krive zavisnosti iskorišćenja struje za redukciju glukoze, η_i , od gustine struje, j , ($1.0\ mol\ dm^{-3}\ Na_2SO_4 + 1.0\ mol\ dm^{-3}\ D\text{-glukoza}$, $t = 25\ ^\circ C$, $pH=8.0$)

4.3. Uređaj za elektrohemijsku redukciju glukoze

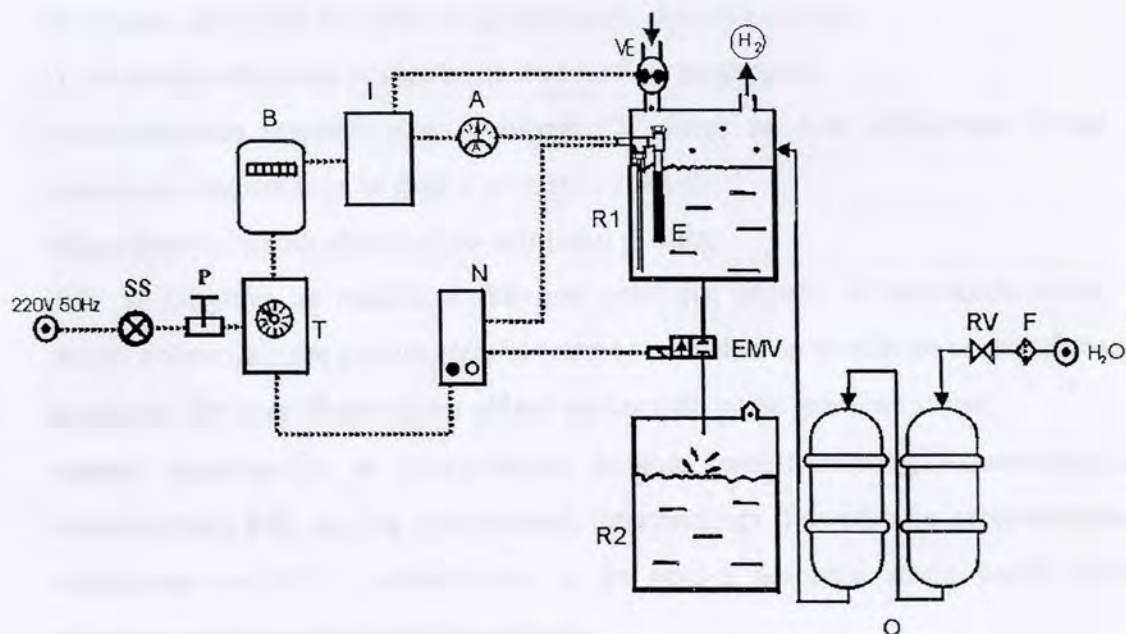
Koristeći rezultate urađenih ispitivanja kinetike RERG projektovan je i izrađen poluautomatski šaržni uređaj za elektrohemijsku redukciju glukoze (Sl. 4.45 i Sl. 4.46). Uređaj je kapaciteta 0.5 kg h^{-1} redukovanih proizvoda, uglavnom sorbitola. Katoda je od amalgamisanog cinka sa razvijenom površinom, dok je anoda platimirani titan. Elektroliza se vrši na temperaturi 25°C , strujom od $j_u = 10\text{A}$, a mešanje se ostvaruje lifting efektom. Na Sl. 4.45 je prikazan sklopni crtež sa osnovnim komponentama uređaja, dok je na Sl. 4.46 prikazana funkcionalna shema uređaja sa osnovnim mernoregulacionim komponentama.

Šaržni uređaj sa poluautomatskim upravljanjem (Sl. 4.45) se sastoji iz: prekidača (P), elektrolizera (E), svičerskog ispravljača (I), rezervoara za pripremu elektrolita koji je istovremeno i reaktorska posuda (R1), prihvatnog rezervoara (R2), ventilacionog sistema (VE), platforme (PL), ručnog ventila (RV), filtra (F), omekšivača (O), tajmera (T), ampermetra (A), nivostata (N) i brojača časova rada (B).



Sl.4.45. Sklopni crtež poluautomatskog šaržnog uređaja za elektrohemijsku redukciju glukoze

Po punjenju rezervoara (R1) omekšanom vodom koja se dobija iz omekšivača (O) dodaje se odgovarajuća količina glukoze i natrijum sulfata koji se rastvaraju mešanjem. Po spravljanju rastvora uređaj se uključuje na naizmenični napon 220V, 50Hz i startuje sa prekidačem (P) (Sl. 4 46).



Sl.4.46. Funkcionalna shema poluautomatskog šaržnog uređaja za elektrohemijsku redukciju glukoze sa osnovnim mernoregulacionim komponentama

Prekidač (P) aktivira rad tajmera (T) preko koga se uključuje ventilacioni sistem (VE) i svičerski ispravljač (I) čiji se časovi rada registruju na brojaču (B). Indikacija rada uređaja se uočava na signalnoj sijalici (SS). Pomoću svičerskog ispravljača (I) naizmenična struja se pretvara u jednosmernu koja se dovodi na elektrolizer (E) gde se na anodi izdvaja kiseonik a na katodi se redukuje glukoza uz neznatno izdvajanje vodonika koji se pomoću ventilacionog sistema (VE) odstranjuje u atmosferu. U zavisnosti od dodate zapremine elektrolita rad uređaja traje između 1h i 8h. Po isteku projektovanog vremena podešenog na tajmeru (T) svičerski ispravljač (I) i ventilator (VE) se automatski isključuju a istovremeno preko nivostata (N), aktivira se otvaranje elektromagnetnog ventila (EMV) koji se po potpunom pražnjenju posude (R1) zatvara. Dobijeni proizvod nastao redukcijom glukoze (sorbitol i manitol) se odlaže u posudu (R2) i kao takav je spreman za korišćenje u konditorskoj industriji.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci.

1) Reakcija izdvajanja vodonika na Zn i na Zn - amalgamu.

-polarizacionim merenjima su dobijene "S" krive sa dve Tafelovske oblasti i graničnom strujom koja se gubi u prisustvu cijanida;

-eksperimentalno određeni red po natrijumu je nula;

-RIV se odigrava na različitim aktivnim centrima, oksidu ili hidroksidu cinka, u oblasti potencijala pre pojave granične struje i paralelno na metalnom cinku odnosno amalgamu (Folmer-Heirovski) u oblasti potencijala posle granične struje;

-spektri impedancije su interpretirani pomoću modifikovanog Armstrongovog ekvivalentnog kola sa dva adsorbovana intermedijera. Potvrđen je pretpostavljeni mehanizam za RIV i ustanovljeno je da pojava granične struje potiče usled odigravanja heterogene hemijske reakcije;

- pomeranjem potencijala ka negativnijim vrednostima, raste udeo gustine struje za RIV koja se odigrava na metalnoj površini dok se na površini pokrivenoj oksidom (hidroksidom) ili amalgamom reakcija odigrava graničnom strujom,

- teorijske Tafelovske zavisnosti na zadovoljavajući način fituju eksperimentalne rezultate, odnosno potvrđen je pretpostavljeni mehanizam za RIV na Zn i Zn(Hg);

2) Reakcija redukcije glukoze na Zn amalgamu.

-polarizacione krive su složenog "S" oblika koje karakteriše prisustvo granične struje koja ne zavisi od mešanja elektrolita,

-vrednost granične struje raste sa povećanjem koncentracije glukoze i sa povećanjem razvijenosti površine;

-RERG se dominantno odigrava u oblasti potencijala gde se javlja granična struja, a u negativnijoj oblasti potencijala dominantna je paralelna reakcija izdvajanja vodonika koja se odigrava po Folmer-Heirovski reakcionom mehanizmu;

-teorijske Tafelovske zavisnosti i zavisnosti iskorišćenja struje RERG od gustine struje, na zadovoljavajući način fituju eksperimentalne rezultate, odnosno potvrđen

je pretpostavljeni mehanizam. U prva dva stupnja se stvara radikal – adsorbovani vodonik koji može u sledećem stupnju da se rekombinuje do molekula vodonika ili da reaguje sa adsorbovanom glukozom i nagradi sorbitol. Adsorbovana glukoza na površini katode se ne redukuje direktno već u reakciji sa adsorbovanim vodonikom sve do potencijala od -2.1 V (ZKE) gde je RERG znatno brža reakcija od RIV, -određivanjem iskorišćenja struje za RERG (merenjem zapremine izdvojenog vodonika) dobijaju se visoka iskorišćenja pri gustinama katodne struje manjim od 10 mA cm⁻². Na gustinama struje većim od 100 mA cm⁻² vrednost iskorišćenja struje iznosi samo nekoliko procenata. Iskorišćenje struje za redukciju glukoze raste sa povećanjem pH rastvora i temperature što je potvrđeno hromatografskom analizom, -da bi se RERG odigrala sa najvećim prinosom potrebno je u rastvoru imati visoku koncentraciju glukoze, pri pH=10, na temperaturi od 50 °C, pri što nižim gustinama struje a da je pri tom stepen pokrivenosti A-OH_{2ads} blizak jediničnoj vrednosti, -veće gustine struje se mogu postići povećanjem razvijenosti površine Zn(Hg) elektrode jer se na taj način povećava granična reakciona struja uslovljena heterogenom hemijskom reakcijom. Na ovaj način su dobijene gustine struje za redukciju glukoze od 200 mA cm⁻² što je rezultat primenljiv za izradu industrijskog reaktora.

-koristeći rezultate urađenih ispitivanja kinetike RERG projektovan je i izrađen poluautomatski šaržni uređaj za elektrohemijsku redukciju glukoze.

6. LITERATURA

- 1 K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore "Organska hemija" W H. Freeman and Company, New York and Oxford, (1994) (prevod).
2. O Stojanović, N Stojanović, "Hemija ugljenih hidrata" Univerzitetaska štampa, Beograd, (2000).
- 3 E. Fischer, *Ger Pat.*, 140,(1900),318
4. J C. Speck, *Adv. Carbohydr Chem.*, 13 (1958) p63-99
- 5 R. Bently and Botlock, *Analyt. Biochem.*, 20 (1967) 312.
6. Mackie, W., Perlín, A. S., *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 2039
- 7 M. Suzuki and R. L. Whistler, *Carbohydrate Res.*, 22, (1972), 333
- 8 S. Yamabe, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 4519-4524,
- 9 S. J Angyal and V A. Pickles, *Carbohydrate Res.*, 4 (1967) 269
10. K. Wiesner, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12(1947) 64
- 11 P Ward and H.Derek, "The Carbohydrates Chemistry and Biochemistry", Academic Press, New York & London, 1972
12. W Pigman, H.S. Isbell, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 24 (1969) 13-66,
- 13 S.M. Cantor, Q.M. Peniston, *J. Am. Chem. Soc.*, 62(1940)2113
14. N.Le Barc'H, J.M.Grossel, P.Looten, M.Mathlouthi, *Food Chemistry*, 74 (2001) 119-124
- 15 Pigman Ward and Horton Derek, *The Carbohydrates – Chemistry and Biochemistry*, Academic Press, New York & London, 1972.
16. J F Robyt "Essentials of Carbohydrate Chemistry", Springer Verlag, New York, 1998
- 17 W Pigman & D Horton, "The Carbohydrates Chemistry and Biochemistry", Academic Press, Inc., New York, 1980
18. P M. Collins and R. J Ferner, "Monosacharides Their Chemistry and Their Roles in Natural Products", J Wilwey & Sons, Chichester, 1995
- 19 D J McLaurin and J W Green, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 3947-3955
- 20 E. R. Garrett and J F Young, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3502-3509
- 21 Y Z. Lai, *Carbohydr Res.*, 28 (1973)154-157
22. H. G J de Wilt and I. Lindhout, *Carbohydr. Res.*, 23 (1973) 333-341
- 23 T Vuorinen and E. Sjostrom, *Carbohydr. Res.*, 108 (1982) 24-29,
- 24 T P Mawhinney, M. A. Madson and M. S. Feather, *Carbohydr Res.*, 86 (1980) 147-150
- 25 M. L. Wolform and W.L. Lewis, *J. Amer Chem. Soc.*, 50 (1928) 837

26. R. S. Shallenberger, G.G. Birch, "Sugar Chemistry", The AVI Publishing Company Inc. 1975
27. W Kroner and H. Kothe, *Ind. Eng. Chem.*, 31 (1939) 248
28. E. J McDonald, *J Res. Nat. Bur Stand.*, 45 (1950) 200
29. C. Kooyman, K. Vallenga, and H. G. J de Wilt, *Carbohydr Res.*, 54 (1977) 33-44
30. V Bravo, E. Jurado, G. Luzon and N. Kruz, *Can. J. Chem. Eng* 76 (1998) 778-783
31. V Bravo, E. Jurado, G. Luzon and N. Kruz, *Afinidad Iv*, 473 (1998) 51-56
32. K. Visuri and A. M. Klivanov "Enzymatic Production of High Fructose in Com Syrup (HFCS) Containing 55% Fructose in Aqueous Ethanol" *Biotechnol. Bioeng.* 30, (1987), 917-920
33. Boyd. M. R. N *Organic Chemistry*, 3rd Ed., Boston, (1973).
34. W Pigman, H.S. Isbell, *Advances in Carbohydrate chemistry*, 23 (1968) 11-52,
35. H. G. J de Wilt and B. F. M. Kuster, *Carbohydr Res.*, 23 (1972) 343
36. Kennedy, J.F "Carbohydrate Chemistry" Claredon Press, Oxford, 1988.
37. R. E. Mitchell, F. R. Duke, *Ann. N. Y., Acad. Sci.* 172 (1970) 129
38. L. A. Larew, D. C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.* 262 (1989) 167
39. I. T. Bae, X. xing, C. C. Liu, *J. Electroanal. Chem.* 309 (1991) 131
40. L. A. Larew, D. C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.* 264 (1989) 131
41. M.F.L. de Mele, H.A. Videla, A.J. Arvia, *J. Electrochim. Soc.*, 129 (1982) 2207
42. X.Zhang, K. Chan, J. You, Z. Lin, A. Tseung, *J. Electroanal. Chem.* 430 (1997) 147
43. E. Skou, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 313
44. Anet, E. F. L. J., *Adv. Carbohydrate Chem.*, 19 (1964) 181
45. Fischer, E., *Ber.*, 23 (1890) 3684
46. Fodor, W. S., Millar, J., Accola, A. J., *J. Ind. Eng. Chem.*, 52 (1960) 282
47. H. Hashimoto, K. Hiruma and J. Tamura, *Carbohydr Res.*, 177 (1998) c9-c12
48. V. Kostić, Lj. Kostić, *Hemijsko tehnološki leksikon*, Rad, Beograd, 1980
49. R. D. Ashford, in. *Ashfords Dictionary of Industrial Chemicals: Properties, Production, Users*, Wavelenght Publications, London, 1994
50. M. Windholdz et al. (Eds.), *The Merck Index*, 10th ed., Merck, Rahwey, 1983
51. C. J. Brockman, "Electroorganic Chemistry", John Wiley and Sons, New York (1926).
52. F. Fichter, *Organische Electrochemie*, Steinkopff, Dresden (1942).
53. N. Weinberg, ed., *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part I and II, Wiley Interscience, New York (1974/1975).

54. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan, R. E. White "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 7, Plenum Press, New York and London, (1983).
- 55 L. Ebersson and H. Schafer, *Fortsch. Chem. Fortsch.*, No. 21, 1, Springer-Verlag, Berlin (1971)
56. A. J. Bard and H. Lund, eds., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. XI, XII, XIII, and XIV, Marcel Dekker, New York (1978).
- 57 For discussion of chemical factors in electrochemical processes, see B. E. Conway, in *Progress in Kinetics*, Vol. 4, G. Porter, ed., Pergamon Press, London (1967), Chap. 10, p 399.
- 58 F Haber, *Z. Electrochem.* 22 (1898) 506
- 59 A. K. Vijh and B. E. Conway, *Chem. Rev.* 67(1967) 623
60. E. Gileadi and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* 7(1964) 452
- 61 A. N. Frumkin, *Z. Phys.* 35 (1926) 792
62. B. B. Damaskin, O. A. Petrii, and V. V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, Plenum Press, New York (1971).
- 63 S. Ardizzone, H. Høiland, C. Lagioni and E. Sivieri, *J. Electroanal. Chem.*, 447 (1998) 17-23
64. P. J. Elving and M. Pullman, *Adv. Chem. Phys.*, I. Prigogine, ed., 3 (1961)1
- 65 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980
66. Southampton electrochemistry group, *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood Lim., New York, 1985
- 67 E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, VCH, 1993
68. E. J. Rudd and B. E. Conway, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971)440
- 69 K. van Gorp, E. Boerman, C. V. Cavenaghi, P. H. Berben, *Catalysis Today*, 52 (1999)349
70. M. Grayson (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed. Wiley, New York, vol. 1, pp 754-778, vol. 24, pp. 22-26, (1984).
- 71 I. Dodgson, in. M. Guisnet et al. (Eds.), *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 78 (1993)6
72. Jean-Pierre Anseime, *J. of Chemical Education*, Vol. 74, No 1, (1997).
- 73 J. March, *Advanced organic chemistry*, forth edition, New York, (1991).
- 74 B. J. Arena, *Appl. Catal.* A 87 (1992) 219
- 75 J. Wisniak, R. Simon, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 18 (1979) 50.
76. D. J. Cram, G. S. Hammond, in. *Organic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1964, p. 647

- 77 J Wisniak, M. Hershkowitz, S. Stein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* 13 (4) (1974) 232
78. R. Verma & J K. Gehlawat, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 46 (1989) 295-301
- 79 K. Gorp, E. Boerman, C. Cavenagh, P Berben, *Cat. Today* 52 (1999) 349-361
- 80 C.B Ching, Y Y Ho and M.N Rathor, *Biotechn. and Bioeng.* 26 (1984) 820-823
- 81 K. Nakao, A. Kiefner, K. Furumoto and T Harada, *Chemical Engineering Science*, 52(1997) 4127-4133
82. M. Ciureanu and S. Goldstein *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 44 (1997) 65-75
- 83 Luisa Viikari, *Appl. Microbiol.* 20 (1984) 118-123
84. Gunn, DRP 140318 (1900) (Chem. Zentr 1903 I 941).
- 85 H.J Creighton, USP 1990682 (1934).
86. H.J Creighton, USP 2166665 (1936).
- 87 H.J Creighton, *Can. Chem. Process Ind.*, 26(1942)690
88. Kirchhof, Korsina, USSR P 51750 (1936).
- 89 O Noury, Van der Lande GmbH, Emerich. Schwz. P 213617
90. Hevti and Kolb, USP 2507973 (1950).
- 91 P N Pintauro, J R. Bontha, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 799-804
92. J C. Yu, M. M. Baizer, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1400-1406.
- 93 T C. Chou, W J Chen, H J Tien, J J Jow, *Electrochem. Acta* 30 (1985) 1665-1674
- 94 A. Bin Kassim, C.L. Rice, A.T Kuhn, *J. Appl. Electrochem.*, 11(1981)261
- 95 A. Bin Kassim, C.L. Rice, A.T Kuhn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 77(1981)683
- 96.K. Park, P.N Pintauro, M.M. Baizer, K. Nobe, *J. Appl. Electrochem.*, 16(1986)941
- 97 P.N. Pintauro, D.K. Johnson, K. Park, M.M. Baizer, K. Nobe, *J. Appl. Electrochem.*, 14(1984)209
98. R. A. Hales, U.S. Pat. 2, 289, 189 (1943).
- 99 R. A. Hales, U.S. Pat. 2, 300, 218 (1942).
- 100 Hadley, R. I., U.S. Pat. 2, 948, 687 (1960).
- 101 Bizhanov, F B., U.S. Pat. 4, 018, 835 (1977).
102. Bournonville, J P., Candy, J P., and Mabilon, G., U.S. Pat. 4, 628, 130 (1986).
- 103 M. L. Wolform, K. Konigsberg, F B Moody and R. M. Goepf, Jr, *J. Amer Chem. Soc.* 68 (1946) 122, 578.
- 104 C.L. Wilson, K.B. Wilson, *Trans. Electrochem. Soc.*, 80(1941)151
- 105 C. N. Satterfield, "*Heterogeneous Catalysis in Practice*", McGraw-Hill, New York (1980) p.143
106. K. Park, P.N. Pintauro, M.M. Baizer, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 132(1985)1850

- 107 W J M. Pieters, J Freel and R. B. Anderson, US Pat. No. 3 796 670 (1974).
- 108 Phillips M. A., *Br Chem. Eng.*, 8 (1963)767
- 109 Sakurai B., Arai T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 28, 93 (1955) 239
- 110 Kirilyus I. V., Zhuk M. A., *Sov. Electrochem.*, 8 (1972) 967
- 111 Kirilyus I. V., Murzatova G K., Sokolskii D V., *Sov. Electrochem.*, 15 (1979) 1330
112. Miller L. L., Christensen L., *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2059
- 113 Chiba T., Okimoto M., Nagai H., Takata Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 719
- 114 Jokić A., Ristić N., Jakšić M., Spasojević M., Krstajić N., *Bull. of Electrochem.*, 7 (1991) 461
- 115 S. P Dimitrijević, *Diplomski rad*, Univerzitet u Beogradu (TMF), Beograd (1995).
116. S. V Stojanović, *Diplomski rad*, Univerzitet u Beogradu (TMF), Beograd (1997).
- 117 V A. Smirnov "*Vosstanovlenie amal'gamami*" Izdatel'stvo Himija, Lenjingrad, 1970
118. M. Pourbaix, "*Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*", Pergamon, New York, 1966.
- 119 M. G. Smirnova and E. I. Kovachenko, *Novosti Elektrokhim. Org. Soedin*, Tezisy Dikl., Vses. Sov 8 (1973) 56.
- 120 Ashmor P., *Kataliz i ingibirovanie khimicheskikh reakciy*, "Mir" st. 3 (1966) Moscow
- 121 Belik V V., Khomutov N E., *Novosti elektrokhemii organicheskikh soedineniy*, st. 59, Riga, "Zinatne" (1973).
122. Antropov L. I., *ZHFKH*, 24, 1428 (1950).
- 123 Kabanov B. H., Kiseleva N. G., Astakhov I. I., *Elektrokhiimiya*, 8 (1972) 955
- 124 Kita H., Kurisu T., *J. Res. Inst. Catalysis*, Hokkaido Univ., 21 (1973) 200
- 125 Marvet R. R., Petriy O. A., *Elektrokhiimiya*, 3 (1971) 901
126. Tyurikova O. G., Miller N B., Yakovleva A. A., *Elektrokhiimiya*, 7 (1971) 690
- 127 Gliman S., *J Phys. Chem.*, 68 (1964) 70
128. V Anantharaman and P N Pintauro., *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2742-2752.
- 129 V Anantharaman and P N Pintauro., *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2729
- 130 J O M. Bokris, *Modern Electrochemistry I*, Plenum Press, New York, (1970).
131. J A. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, 28 (1938) 379
132. Kita H., *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 1095
- 133 J Lipkowskii and P Ross., *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, Inc., New York, (1998).
- 134 J Lehmann, "*Carbohydrates Structure and Biology*", G. Thieme, Verlag, New York, (1998)

- 135 Atlas Powder Comp., Wilmington, DE, U.S. Pat., 1653004 (1927), 1612361 (1927), Fr.Pat., 760507 (1934), Ger.Pat., 630454 (1936), U S.Pat. 2300218 (1942), 2280887 (1942), 2289189 (1942), 2289190 (1942), 2303210 (1942), 2458895 (1942), 2507973(1942).
136. J Mišović, *Uvod u hromatografiju*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1981
- 137 J Mišović, T Ast, *Instrumentalne metode hemijske analize*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1992.
- 138 S.E.Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, N Y., (1985).
- 139 P Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, R. E. Krieger (eds.)Huntington, N Y., (1972).
- 140 R. J Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, J R. Macdonald, (eds.), Wiley, N Y., (1987).
- 141 A. Frumkin, V Korshunov and I. Bagozkaya, *Electrochem. Acta*, 2 (1970) 289-301
142. A.B Kassim, C.L. Rice and A.T Kuhn, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 261
- 143 M. Fedorenko, *Adv. Carbohyd. Chem. Biochem.*, 29 (1974) 107
- 144 P N Pintauro, D.K.Johanson and M.M.Baizer, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1983) 209
- 145 A.B. Kassim, C.L. Rice and A.T Kuhn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 77 (1981) 683
146. A. Matsuda, R. Notoya, T Omori, K. Kunimatsu and T Kushimoto, *Elektrokhimiya* 13 (1977) 726
- 147 I. Noninski, P Ivanov, *Khimiya i industrija*, 47 (1975) 70
148. D Tomashoo, P Vershinina, *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 502
- 149 D. M. Dražić, J.P Popić, *J Electroanal. Chem.*, 357 (1993) 105-116.
- 150 S. Stanković, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu (TMF), Beograd (2002).
- 151 B.P.Nikolskii, *Spravochnik khimika*, Vol. 3, Khimija, Moscow, 1965
152. T Trišović, Lj Gajić-Krstajić, N. Krstajić, M. Vojinović, *J. Serb. Chem. Soc.* 66 (11-12) (2001) 811-823
- 153 H.J Creighton, *US Patent 16353004,1612361*
- 154 Č.M. Lačnjevac, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu (TMF), Beograd (1994)
- 155 J.F Kennedy, *Carbohydrate Chemistry*, Claredon Press, Oxford, 1988
156. T Trišović, Lj Gajić-Krstajić, N Krstajić, *The fifth Yugoslav materijals research society conference*, YUCOMAT 2003, The book of Abstracts P.S.A. 38, p78, H. Novi



Прилог 1.

Изјава о ауторству

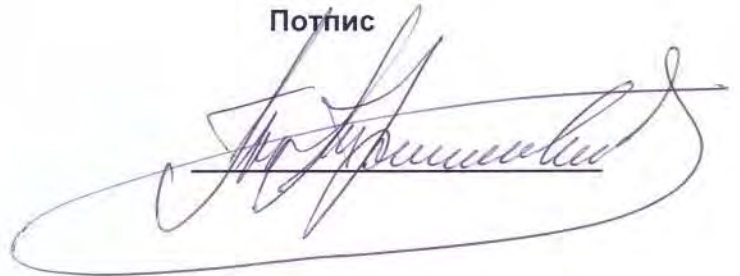
Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

Кинетика електрохемијске реакције редукције глукозе

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 30. децембра 2013.

Потпис

A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line. The signature is highly stylized and cursive, with a large loop at the end. The word 'Потпис' is printed above the signature.

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Кинетика електрохемијске реакције редукције глукозе

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

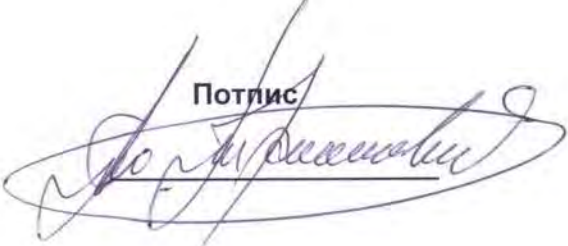
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис


У Београду, 30. децембра 2013.