

УДК 543.253:547

Механизм электродных реакций органических интермедиатов с участием и без участия донора/акцептора протонов

А. Г. Кривенко, А. С. Коткин, В. А. Курмаз

АЛЕКСАНДР ГЕОРГИЕВИЧ КРИВЕНКО — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией лазерной электрохимии ИПХФ РАН. Область научных интересов: механизм электрохимических реакций, фотоэмиссия, органические радикалы, термоэмиссия, автоэлектронная эмиссия.

АЛЕКСАНДР СЕМЕНОВИЧ КОТКИН — научный сотрудник ИПХФ РАН. Область научных интересов: механизм электрохимических реакций, фотоэмиссия, органические радикалы, автоэлектронная эмиссия, ионы металлов аномальной валентности.

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ КУРМАЗ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИПХФ РАН. Область научных интересов: механизм электрохимических реакций, фотоэмиссия, органические радикалы, автоэлектронная эмиссия, электрохимия органических и ртутьорганических соединений.

142432, Черноголовка, Московская обл., Институт проблем химической физики РАН, E-mail krivenko@icp.ac.ru

Введение

В настоящее время общепризнано, что направление и эффективность электродных процессов во многом определяются превращениями интермедиатов (ИМ), в данном случае — органических радикалов и ион-радикалов, образующихся на стадиях одноэлектронного переноса [1—3]. Поэтому изучению свойств ИМ посвящено большое число публикаций. Подробная информация о свойствах ИМ важна не только для понимания механизмов электронного переноса (ЭП) [1, 2], но и для успешного осуществления электросинтетических процессов, представляющих практическую ценность [4—9]. В частности, немалые усилия исследователей были направлены на получение термодинамических характеристик ИМ и на подбор экспериментальных условий, позволяющих считать реакции ИМ близкими к обратимым, с последующим определением потенциалов полуволн $E_{1/2}$ либо их аналогов методами, отличающимися от полярографических. В результате были найдены либо оценены равновесные потенциалы E^0 редокс-пар R/R^- либо (R/R^+) широкого круга радикалов в различных растворителях [3, 5—7, 10—12].

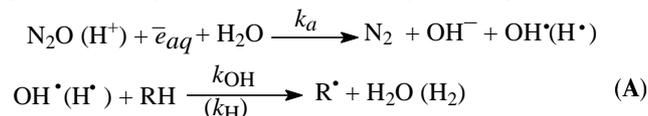
В то же время кинетика и механизм более сложных необратимых реакций ИМ, сопровождающихся разрывом и образованием новых химических связей с предшествующими ЭП химическими стадиями, исследованы недостаточно. Даже для таких фундаментальных процессов как быстрые и сверхбыстрые реакции с участием доноров протонов (ВН) информация скудна и противоречива. По-видимому, это обусловлено резким возрастанием скорости электровосстановления (ЭВ) протонированных форм ИМ, вследствие чего возникает необходимость в адекватно быстрой (вплоть до 10^{-13} с) генерации ИМ в рамках нетрадиционных экспериментальных методик [13, 14]. Как и в других случаях, это существенно сужает область электродных реакций, доступных для изучения традиционными электрохимическими методами ввиду относительной замедленности переноса первого электрона.

Для широкого круга электродных реакций стабильных соединений перенапряжение восстановления

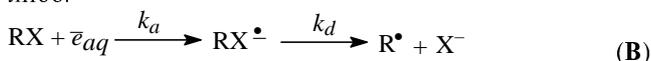
(η) определяется перенапряжением переноса первого электрона и, следовательно, природой ИМ, образующегося на первой одноэлектронной стадии. Хорошо известно, что перенапряжение восстановления многих деполяризаторов существенно изменяется (как правило, снижается, но без изменения лимитирующей стадии процесса) при добавлении в электролит ВН [15]. Влиянию ВН на перенос первого электрона были посвящены многие исследования [16—18]. Например в большом цикле работ Федорович и Стениной с сотр. [19—21] было показано, что для ряда стабильных анионов скорость восстановления не зависит от концентрации ВН, в то время как для других стабильных анионов она ей пропорциональна.

Проблема участия ВН в реакциях радикалов изучена гораздо хуже. Хотя нередко высказывались предположения о возможном существовании кинетической стадии, предшествующей ЭП на ИМ как при электроокислении (ЭО), так и при электровосстановлении радикалов [22, 23]. Однако экспериментально подтвержденные количественные характеристики таких стадий практически отсутствуют. Больше информации имеется по восстановлению анион-радикалов (АР), для которых наличие кинетической стадии считается достаточно характерным [16, 17]. Впервые качественные данные о влиянии концентрации ВН на скорость восстановления адсорбированных Н-атомов привел Баркер [24]. Количественные данные по этому эффекту получены в цикле работ [25—27], а в работе [28] было высказано предположение, что восстановление H_{ads} происходит через образование его метастабильного комплекса с ВН и определены кинетические и термодинамические характеристики последнего. Однако вследствие уникальности диффузионных, химических и электрохимических характеристик H_{ads} [28, 29] вопрос об общности предложенного механизма оставался открытым. В настоящей работе эта проблема рассмотрена применительно к восстановлению и окислению широкого круга различных классов органических ИМ в рамках методов лазерной фотоэмиссии (ЛФЭ). Метод ЛФЭ, подробно описанный в работах [12, 30, 31], был использован в двух вариантах: регистрации времяразрешенных вольтамперограмм (РВВ) при пе-

риодическом освещении и прямого измерения кинетики изменения заряда электрода $Q(t)$, обусловленного электродными реакциями ИМ, возникающими при наносекундном лазерном импульсе. Это обеспечило возможность определения характерных времен электродных реакций и превращений ИМ в диапазоне 10^{-7} – 1 с, необходимым для проверки кинетических моделей, включающих смену лимитирующих стадий процесса переноса электрона по мере изменения скорости электродного процесса. Генерация радикалов и ион-радикалов осуществляется по совокупности реакций:



либо:



где X — галоген или другая уходящая группа.

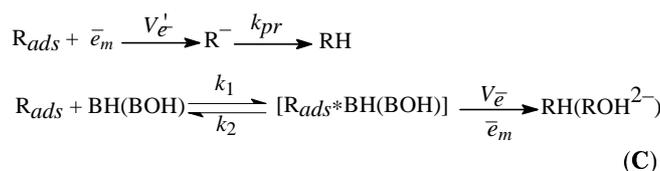
Образовавшиеся в последовательности быстрых реакций (A) или (B) радикалы или ион-радикалы диффундируют к электроду, адсорбируются и вступают в электродные реакции. Для всех исследованных радикалов и ион-радикалов кинетика изменения заряда, обусловленного электродными реакциями ИМ во всем доступном диапазоне потенциалов электрода E и pH растворов, имела экспоненциальный характер, из чего следует, что их энергия адсорбции ΔG_a достаточно велика ($\Delta G_a < -0,25$ эВ) [30]. Последнее означает отсутствие адсорбционно-десорбционного равновесия даже при минимально измеряемых константах скоростей электродных реакций ~ 1 с $^{-1}$. Поскольку характерное время изменения $Q(t)$ для всех исследованных растворов зависит от E вплоть до $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ с, то величины k_d для аддуктов, образующихся в реакциях (B), составляют не менее $2 \cdot 10^6$ с $^{-1}$. Приведенные факты позволили использовать для определения констант скоростей восстановления W_R и окисления W_{Ox} простое соотношение [30]:

$$Q(t)/Q_m = 1 - \frac{W_R - W_{Ox}}{W_R + W_{Ox}} \{1 - \exp[-(W_R + W_{Ox})t]\} \quad (1)$$

Общая модель электродных реакций интермедиатов с участием и без участия донора/акцептора протонов

Исследование восстановления радикальных интермедиатов, адсорбированных на ртутном электроде, методом ЛФЭ показало, что все исследованные нами ИМ можно разделить на две группы, различающиеся характером зависимости ЭО и ЭВ, обусловленной наличием либо отсутствием в растворе доноров (акцепторов) протона. К первой группе относятся ИМ, наблюдаемые константы скорости восстановления (окисления) которых экспоненциально зависят от E и не зависят от концентрации ВН (ВОН) (алкильные, арильные радикалы и их галогензамещенные). Ко второй — ИМ, константы скорости которых зависят, порой сложным образом, от концентрации ВН (α -радикалы линейных и циклических простых эфиров, гликолей и циклоацеталей, алкилкарбоновых кислот, радикалы $\text{H}^\bullet\text{CO}$, $^\bullet\text{H}$ -атом, анион-радикал

$\text{CO}_2^{\bullet-}$, бромат-анионы, дигидроксиэтильный, β -гидроксиэтильный радикал) или ВОН (α -гидроксиэтильный, дигидроксиэтильный, метаноильный, алкилкарбоксильные радикалы) [25–41]. Приведенные факты свидетельствуют о наличии двух параллельных каналов электронного переноса. I-й канал — ЭП на R_{ads} с образованием карбаниона R^- (W_R не зависит от [ВН]) или карбокатиона R^+ (W_{Ox} не зависит от [ВОН]). II-й канал — ЭП с предшествующей химической стадией, включающей образование метастабильного комплекса радикала с донором либо акцептором протона [$R_{ads}^* \text{ВН}(\text{ВОН})$]. Представим общую схему процесса:



где V_e' и V_e — константы скорости ЭП на R_{ads} и метастабильный комплекс [$R_{ads}^* \text{ВН}(\text{ВОН})$]; k_{pr} — константа скорости протонизации R^- ; k_1 и k_2 — константы скорости образования комплекса и диссоциации, соответственно.

Будем считать процесс необратимым для обоих каналов, так как время жизни карбанионов, образующихся при ЭВ простых органических радикалов, в водных растворах мало по сравнению с характерным временем электродных реакций ИМ [42]. В свою очередь, ЭП на метастабильный комплекс является диссоциативным из-за большой экзотергичности реакции распада комплекса после ЭП на стабильные продукты.

Рассмотрим систему уравнений, соответствующих схеме (C) при условии, что $W_R(E) \gg W_{Ox}(E)$. Для поверхностной концентрации радикалов R и метастабильных комплексов R' можно записать:

$$\frac{dR}{dt} = R'k_2 - (V_e' + k_1)R; R(0) = R_0 \quad (2)$$

$$\frac{dR'}{dt} = Rk_1 - (V_e' + k_2)R'; R'(0) = 0$$

Решая систему уравнений методом преобразования Лапласа, нетрудно получить выражение для кинетики изменения заряда электрода $Q(t)$, нормированной на заряд радикалов, образовавшихся после лазерного импульса Q_m :

$$\frac{Q(t)}{Q_m} = 2 + \frac{V_e' + \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \exp(\lambda_1 t) \times \left[1 - \frac{V_e' + \lambda_1}{V_e' + \lambda_2} \exp((\lambda_2 - \lambda_1) t) \right] \quad (3)$$

где λ_1 и λ_2 корни характеристического уравнения:

$$p^2 + Ap + B = 0, \text{ где } A = V_e + V_e' + k_1 + k_2;$$

$$B = V_e V_e' + k_2 V_e' + k_1 V_e \quad (4)$$

откуда для λ_1 и λ_2 можно записать:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -A/2 + \sqrt{A^2 - 4B}; \\ \lambda_2 &= -A/2 - \sqrt{A^2 - 4B} \end{aligned} \quad (5)$$

с учетом того, что $\lambda_1 \gg \lambda_2$, изменение заряда электрода описывается выражением:

$$\frac{Q(t)}{Q_m} \approx 2 - \frac{V_{\bar{e}} + k_2 + k_1}{V_{\bar{e}}' + V_{\bar{e}} + k_1 + k_2} \exp\left[-\frac{V_{\bar{e}} k_1 t}{V_{\bar{e}} + V_{\bar{e}}' + k_1 + k_2} - \frac{V_{\bar{e}}' (V_{\bar{e}} + k_2) t}{V_{\bar{e}} + V_{\bar{e}}' + k_1 + k_2}\right] - \frac{V_{\bar{e}}'}{V_{\bar{e}}' + V_{\bar{e}} + k_1 + k_2} \exp(-(V_{\bar{e}}' + V_{\bar{e}} + k_1 + k_2)t) \quad (6)$$

Рассмотрим наиболее типичную ситуацию, когда протонированная форма радикала восстанавливается легче, чем непротонированная, т.е. $V_{\bar{e}}' \ll V_{\bar{e}}$. В этом случае для константы скорости восстановления из уравнения (6) следует:

$$W_R = \frac{k_1 V_{\bar{e}}}{k_1 + k_2 + V_{\bar{e}}} + V_{\bar{e}}'; k_{pr} \gg W_R; k_1 = k_0 \times [\text{ВН}]$$

$$V_{\bar{e}}' = V_0 \exp[\alpha' e (E^0 - E) / kT] \quad (7)$$

$$V_{\bar{e}} = V_0 \exp[\alpha' e (E^0 - E) / kT]$$

где E^0 и E^0 — потенциалы, при которых константы скорости ЭП равны V_0 , для I-го и II-го каналов, соответственно.

Серия зависимостей $W_R(E)$ при различных рН, построенная исходя как из гипотетических, но физически приемлемых, так и из экспериментально установленных значений параметров, входящих в уравнение (7), приведена на рис. 1. Хотя такое построение имеет скорее качественный, чем количественный характер, оно наглядно демонстрирует все возможные варианты зависимостей $W_R(E, \text{pH})$, реализующихся в рамках предложенной модели.

Величина $W_R(E)$ для всех изученных радикалов характеризуется коэффициентами переноса, как правило, близкими к 0,5, поэтому можно считать, что $\alpha = \alpha' = 0,5$. За максимально возможную величину k_2 можно принять обратное время существования столкновительного комплекса $t \sim l^2/D \sim 10^{-12}$ ($l = 2 \cdot 10^{-8}$ см и $D = 7 \cdot 10^{-5}$ см²/с). Минимальную величину k_2 оценим из того экспериментального факта, что линейная зависимость W_R от [ВН] не нарушается даже при $W_R \approx 10^7$ с⁻¹, откуда $k_2 \gg W_R \approx 10^7$ с⁻¹. Таким образом, k_2 находится в диапазоне $10^8 - 10^{12}$ с⁻¹, что позволяет выбрать для расчета среднее значение: $k_2 = 10^{11}$ с⁻¹. Для определенности примем, что скорости ЭП на комплекс и его распада при $E^0 = -1,1$ В (нас.к.э.) равны, откуда $V_{\bar{e}}(-1,1) = 10^{11}$ с⁻¹, а разность перенапряжений восстановления R_{ads} и $[R_{ads}^* \text{ВН}]$ составляет $\Delta\eta = E^0 - E^0 = 1,25$ В. Предельной величиной* константы скорости образования комплекса k_1 является диффузионно-лимитируемая константа (k_{dl}) поэтому представляется целесообразным выбрать k_0 несколько меньше, например $5 \cdot 10^9$ М⁻¹ · с⁻¹.

Из рис. 1 видно, что все семейство регистрируемых зависимостей $W_R(E, \text{pH})$ заключено в четырехугольни-

ке, ограниченном слева и справа тафелевскими зависимостями (ТЗ) $\lg V_{\bar{e}}$ и $\lg V_{\bar{e}}'$, а сверху и снизу — мак-

симальными и минимальными измеряемыми величинами W_R .

Рассмотрим зависимость W_R от E и рН для характерных случаев.

а') Очень кислые растворы, не слишком отрицательные потенциалы: $k_1 \geq k_2$; $V_{\bar{e}}$, а $W_R \sim V_{\bar{e}}$ не зависит от рН. К сожалению, этот случай не удается реализовать экспериментально, так как при таких концентрациях ВН разряд H_3O^+ делает невозможным проведение измерений. Повидимому, при оптимальных условиях возможно только наблюдение начала отклонения $W_R[\text{ВН}]$ зависимости от линейной по мере увеличения [ВН].

а) Умеренно кислые растворы и те же E : $k_2 > k_1$; $V_{\bar{e}}$; $W_R = (k_1/k_2) \cdot V_{\bar{e}}$. Квазиравновесный разряд комплекса, $W_R \propto [\text{ВН}]$ и одновременно экспоненциально зависит от E .

б) Слабокислые и нейтральные растворы: $V_{\bar{e}} > k_1$, k_2 ; $W_R = k_1$. Лимитирующая стадия — образование комплекса $W_R \propto [\text{ВН}]$, но не зависит от E . Из уравнения (7) следует, что потенциал перехода от «квазиравновесного разряда» к контролируемому стадией образования $[R_{ads}^* \text{ВН}]$ определяется условием $V_{\bar{e}} \approx k_1$ и не зависит от рН.

с) Нейтральные и щелочные растворы, более отрицательные потенциалы. $V_{\bar{e}}' > k_1$; $W_R = V_{\bar{e}}'$. Скорость ЭП на R_{ads} выше, чем эффективная скорость разряда комплекса.

На рис. 2 приведены типичные экспериментально наблюдаемые зависимости $W_R(E, \text{pH})$ для некоторых радикалов второй группы. Из рисунков видно, что $W_R(E, \text{pH})$ для этих радикалов имеют сходный характер и можно выделить такие же характерные области, как на рис. 1.

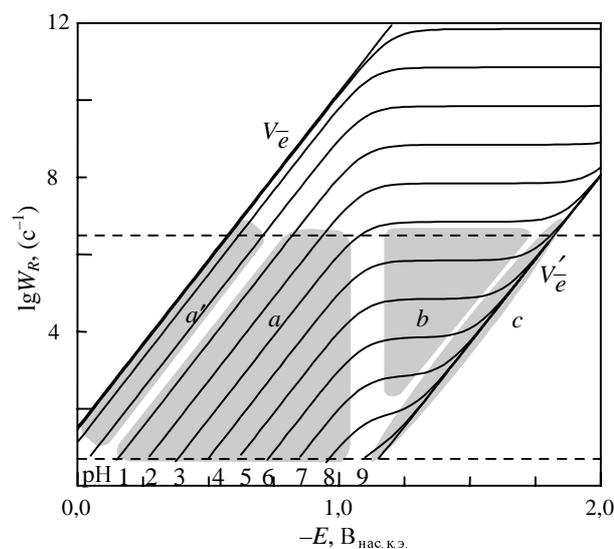


Рис. 1. Соотношение между W_R , потенциалом и концентрацией H_3O^+ при следующих параметрах модели:

$k_0 = 5 \cdot 10^9$ М⁻¹ · с⁻¹, $k_2 = 10^{11}$ с⁻¹, $\Delta\eta = 1,25$ В

* Величину диффузионно лимитируемой константы образования комплекса $[R_{ads}^* \text{ВН}]$ можно оценить по уравнению Смолуховского с учетом того, что донор протонов набегает на R_{ads} из полусферы $k_{dl} = 2\pi(r_{rad} + r_{ВН})DN_0/1000 \sim 10^{10}$ М⁻¹ · с⁻¹, где r_{rad} и $r_{ВН}$ — радиусы R_{ads} и донора протонов соответственно, а N_0 — число Авогадро.

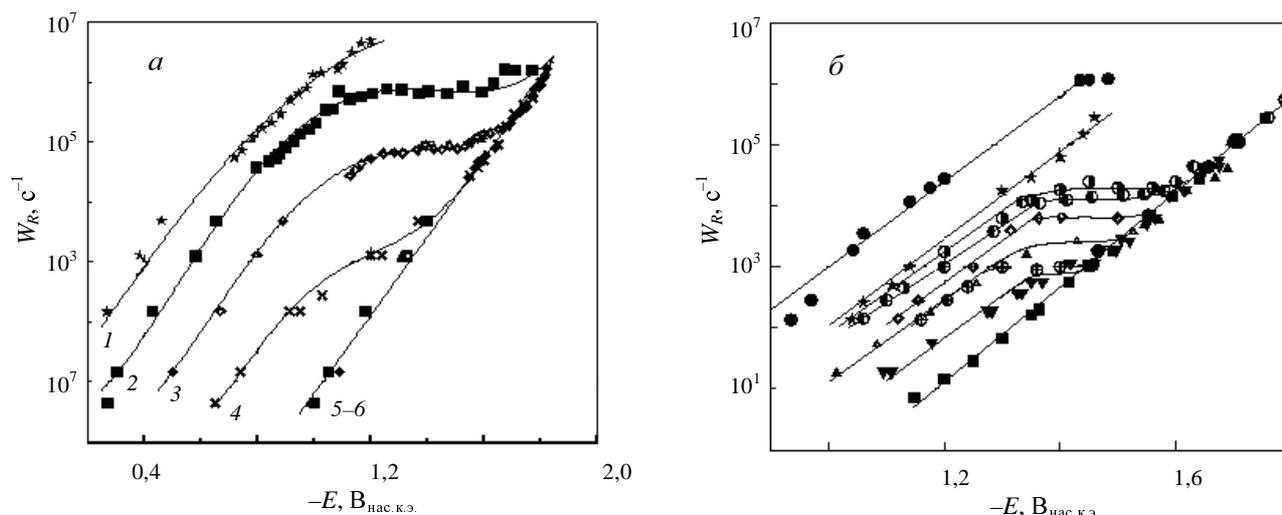


Рис. 2. Зависимость $W_R(E)$ для β -гидроксиэтильных (а) и 1,4-диоксанильных (б) радикалов при различных рН:

а) 1 — рН 2,2; 2 — рН 3,6; 3 — рН 4,9; 4 — рН 6,74; 5 — рН 10,6; 6 — рН 11,9.

б) • — рН 1,7; ★ — рН 2,4; ● — рН 2,7; ○ — рН 3,0; ▲ — рН 3,35; ◆ — рН 3,4; ⊕ — рН 3,7; ▼ — рН 3,8; ■ — рН > 7,0.

Ртутный электрод. Суммарная концентрация компонентов буфера составляла 0,1 от молярности фонового электролита — 0,5 М раствора КСl

Сильнокислые растворы, анодные E. Величина W_R подчиняется уравнению замедленного разряда, что следует из прямолинейности и параллельности тафелевских зависимостей $\lg W_R(E)$. Наклон $d \alpha E_{WR} = \text{const} / d \text{pH}$ зависимостей близок к $2,3RT/F$, что характеризует ЭВ как реакцию 1-го порядка по концентрации [ВН] (рис. 3). Эти участки экспериментальных кривых соответствуют области (а) квазиравновесного разряда на рис. 1.

Слабокислые и нейтральные растворы, промежуточная область E. W_R не зависит от E. Пропорциональность W_R и [ВН] следует из близкого к единице наклона зависимости $\lg k_1(\lg[\text{ВН}])$ — рис. 4. При этом величина k_0 для 1,4-диоксанильных радикалов состав-

ляет $\sim 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, в то время как для всех остальных — $k_0 \sim 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [31]. Из рис. 2 также следует, что потенциал перехода между областями а и б для этих радикалов не зависит от рН. Этот случай соответствует области б разряда, контролируемого скоростью создания метастабильного комплекса на рис. 1.

Щелочные растворы, катодные E. W_R опять подчиняется уравнению замедленного разряда, но не зависит от рН. Это соответствует области с на рис. 1 и указывает на прямой ЭП на адсорбированный радикал при восстановлении в таких условиях.

Предлагаемая кинетическая модель носит общий характер. Ее легко применить и для описания ЭО радикалов с образованием метастабильных комплексов

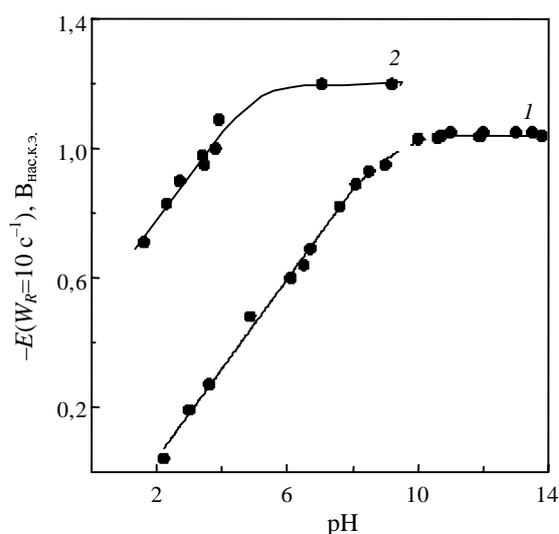


Рис. 3. Зависимость потенциалов сечения ТЗ от рН при $W_R = 10 \text{ c}^{-1}$:

1 — β -гидроксиэтильные радикалы; 2 — 1,4-диоксанильные радикалы

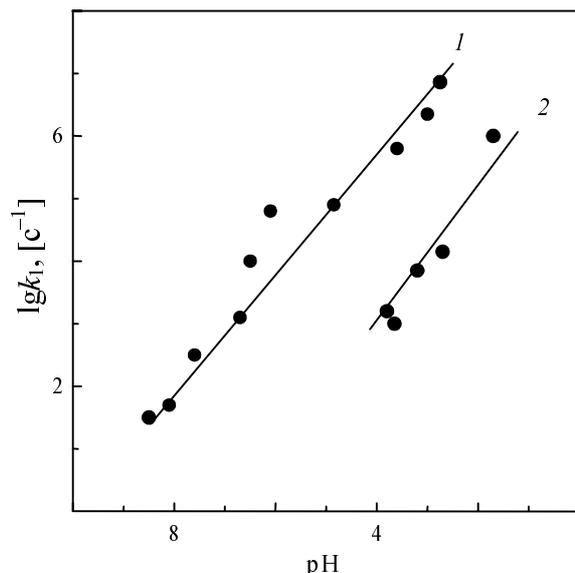


Рис. 4. Зависимость константы скорости образования метастабильных комплексов k_1 от рН раствора:

1 — β -гидроксиэтильные радикалы; 2 — 1,4-диоксанильные радикалы

ВОН. Для расчета $W_{Ox}(E, pH)$ необходимо в уравнении (7) заменить W_R на W_{Ox} , в выражениях для $V_{\bar{e}}$ и $V'_{\bar{e}}$ заменить коэффициент переноса электровосстановления α на коэффициент переноса электроокисления $-\beta$ и сделать естественное предположение, что комплекс с акцептором протонов окисляется легче, чем R_{ads} .

В качестве примера рассмотрим данные по электродным реакциям α -гидроксиэтильных радикалов [41]. Кинетические зависимости $Q(t)$ в растворах, содержащих CH_3CH_2OH , как и для других исследованных методом ЛФЭ радикалов, соответствуют реакции ИМ из адсорбированного состояния, однако ход зависимостей W_R и W_{Ox} от E и pH принципиально отличается от таковых для β -гидроксиэтильного радикала (рис. 5). W_R подчиняется уравнению замедленного разряда с коэффициентом переноса $\sim 0,58$ и не зависит от pH в области изменения pH от 3 до 12, т.е. ЭП происходит на R_{ads} с образованием карбаниона. $W_{Ox}(E, pH)$ также характеризуется тафелевской зависимостью от E , но одновременно скорость окисления увеличивается с ростом pH в области $8 \leq pH \leq 12$, причем наклон $d\alpha E_{W_{Ox}} = const/dpH$ близок к $2,3RT/F$, что согласуется с первым порядком реакции окисления по ионам OH^- . Последний факт однозначно указывает на образование метастабильного комплекса $[CH_3 \cdot CNOH_{ads}^*OH^-]$.

Из сравнения данных, представленных на рис. 5, с результатами, полученными по уравнению (7), следует, что предложенная модель достаточно хорошо описывает и окисление радикалов, причем оценка величины $k_0 \sim 2 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot c^{-1}$ дает практически ту же величину, что и для комплекса $[R_{ads}^*BH]$. При $pH < 7$ величина W_{Ox} перестает зависеть от pH, т.е. при этих условиях происходит прямое окисление радикала до ацетальдегида с образованием иона водорода и коэффициентом переноса $\beta \approx 0,5$. В рамках предложенной модели разность перенапряжений ЭО $CH_3 \cdot CNOH_{ads}$ и метастабильного комплекса $[CH_3 \cdot CNOH_{ads}^*OH^-]$ составляет $\sim 0,6$ В.

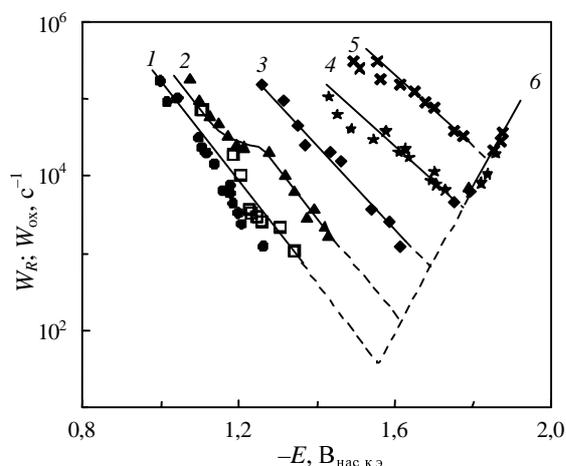


Рис. 5. Зависимость $W_R; W_{Ox}(E, pH)$ для α -гидроксиэтильных радикалов при различных pH:

1 — 3,0 ÷ 6,9 (● — pH 3,0; □ — pH 6,9); 2 — 8,3; 3 — 9,3; 4 — 10,6; 5 — 12,0; 6 — 3,0—12,0. Сплошные линии — расчетные данные по уравнению (7)

Теперь рассмотрим ситуацию, когда в щелочных растворах образуется метастабильный комплекс $[R_{ads}^*OH]$, перенапряжение восстановления которого существенно превышает перенапряжение восстановления R_{ads} . Решив уравнение (6) при $V'_{\bar{e}} \gg V_{\bar{e}}$, можно получить выражение для кинетики изменения эмиттированного заряда:

$$\frac{Q(t)/Q_m}{V_{\bar{e}} + k_1 + k_2} = 2 - \frac{V_{\bar{e}} k_1}{V'_{\bar{e}} + k_1 + k_2} \exp\left[-\left(\frac{V_{\bar{e}} k_1}{V'_{\bar{e}} + k_1 + k_2} + \frac{V'_{\bar{e}} (V_{\bar{e}} + k_2)}{V'_{\bar{e}} + k_1 + k_2}\right)t\right] - \frac{V'_{\bar{e}}}{V'_{\bar{e}} + k_1 + k_2} \exp[-(V'_{\bar{e}} + k_1 + k_2)t] \quad (8)$$

Если $k_2 \gg k_1$, то нетрудно видеть, что $W_R \approx V'_{\bar{e}}$. Это означает, что при достаточно низких концентрациях OH^- существование незначительной части R_{ads} в виде метастабильного комплекса $[R_{ads}^*OH]$ не влияет на наблюдаемую скорость разряда по каналу I. При обратной ситуации ($k_1 \gg k_2$) R_{ads} в основном существует в виде $[R_{ads}^*OH]$.

Рассмотрим три варианта кинетики электродного процесса по мере смещения E в катодную область, т.е. при увеличении $V'_{\bar{e}}$.

1. $V'_{\bar{e}} < k_1$. В этом случае восстановление, например $\cdot CH_2COO^-_{ads}$, кинетически затруднено образованием $[R_{ads}^*OH^-]$. $W_R = [(k_2/k_1)V'_{\bar{e}}] + V_{\bar{e}}$ ($k_1 = k_0[OH^-]$) и ТЗ смещаются в катодную область потенциалов по мере увеличения pH раствора пока не выполнится условие $V_{\bar{e}} > (k_2/k_1)V'_{\bar{e}}$. После этого доминирует восстановление $[R_{ads}^*OH]$, не зависящее от $[OH^-]$.

2. $V'_{\bar{e}} \approx k_1$. При этом условии наблюдается «выполживание» зависимости $W_R(E)$, когда наблюдаемая константа скорости $W_R \approx k_2$ в узком диапазоне E .

3. $V'_{\bar{e}} > k_1$ восстановление по каналу I вследствие того, что R_{ads} разряжается быстрее, чем образуется метастабильный комплекс с акцептором протона.

Кинетические характеристики электродных реакций интермедиатов, образующих комплексы с донором и акцептором протонов

Зависимости $W_R(E, pH)$ для кислых и щелочных растворов, рассчитанные на основании предложенной кинетической модели, приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что при $pH \geq 9$ на зависимостях $W_R(E, pH)$ появляются практически вертикальные участки, характеризующие очень резкий переход при изменении E между рассмотренными выше кинетическими областями 2 и 3. На рис. 7 приведены зависимости W_R и W_{Ox} карбоксиметильных радикалов и ион-радикалов от потенциала и pH. В исследованных растворах, исключая самые кислые, хлоруксусные кислоты существуют в форме соответствующих анионов, поскольку величины их pK_a находятся в диапазонах 2,87, 1,26—1,48 и 0,26—0,52 для монохлоруксусной (МХУК), дихлоруксусной (ДХУК) и трихлоруксусной (ТХУК) кислот соответственно [43]. Так как ИМ в растворах хлоруксусных кислот генерировался по реакции (В), то интермедиатами были, как правило, ион-радикалы.

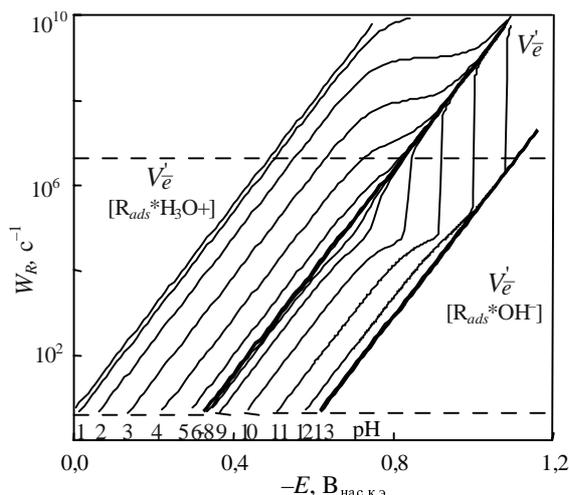


Рис. 6. Зависимости $W_R(E, \text{pH})$ для кислых и щелочных растворов, полученные по соотношениям (7) и (8).

Параметры модели: $k_0 = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$; $k_2 = 10^{11} \text{ c}^{-1}$, $\Delta\eta = 0,36 \text{ В}$ и $k_2 = 5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$, $\Delta\eta = 0,285 \text{ В}$ для комплексов с ВН и ВОН соответственно; $\alpha = \alpha' = 0,7$; V_e^- и V_e^+ — толстые линии

Из графиков видно, что основная часть зависимостей $W_R(E)$ хорошо описывается уравнениями замедленного разряда с коэффициентами переноса $\alpha = 0,7-0,75$. Для кривых, полученных в щелочных растворах при $W_R(E) \geq 10^5 \text{ c}^{-1}$ наблюдается отклонение от линейной зависимости, причем величина $W_R \sim (1-3) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$, при которой происходит «выполаживание», не зависит от pH раствора. Экспериментально это проявляется в том, что, начиная с некоторого значения E , время нарастания сигнала резко уменьшается, перестает зависеть от потенциала, а зависимость $Q(t)$ становится линейной в координатах $Q(t)-t^{0,5}$. Это означает, что в данном случае происходит ЭП на R_{ads} , лимитирующей стадией которого становится диффузионный подход ИМ к электроду. Указанный эффект исчезает при $\text{pH} > 12$, где вновь наблюдается тафелевская зависимость $\lg(W_R)-E$. Одновременно зависимости $\lg(W_R)-E$ сдвигаются в отрицательную область потенциалов при увеличении pH в диапазоне 1,56—12,0 и не зависят от pH при $\text{pH} \geq 13$. Для хлор- и дихлоркарбоксиметильных ион-радикалов наблюдаются подобные ТЗ с $\alpha = 0,65-0,7$, однако их сдвиг в отрицательную область потенциалов с увеличением pH происходит при pH 5,5—10,0 и 6,0—8,0 соответственно [30].

На рис. 7б приведены зависимости $E_{W_R = \text{const}}-\text{pH}$ для растворов МХУК, ДХУК и ТХУК, полученные сечением соответствующих тафелевских зависимостей при $W_R = 17,4 \text{ c}^{-1}$. Фактически на рисунке отложены потенциалы полуволн $E_{1/2}$ восстановления ИМ при одном времени освещения для различных pH. Из рисунка видно, что для растворов МХУК зависимость $E_{W_R = \text{const}}-\text{pH}$ состоит из двух линейных участков в кислых ($\text{pH} \leq 5,0$) и щелочных ($7,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$) растворах, разделенных областью ($5,0 \leq \text{pH} \leq 7,0$), где тафелевские зависимости не сдвигаются при уменьшении кислотности, и области в сильно щелочных растворах ($\text{pH} \geq 13,0$), где $E_{W_R = \text{const}}$ не зависит от pH.

Экспериментальные данные характеризуют восстановление адсорбированных карбоксиметильных радикалов и ион-радикалов как реакцию 1-го порядка по концентрации H_3O^+ в кислых растворах или как реакцию, скорость которой обратно пропорциональна $[\text{OH}^-]$ в щелочных растворах. Восстановление хлор- и дихлоркарбоксиметильных ион-радикалов также характеризуется линейной зависимостью $E_{W_R = \text{const}}$ от pH в нейтральных и слабощелочных электролитах с выходом на плато при $\text{pH} \geq 10,0-11,0$ и $\text{pH} \geq 8,0-9,0$ соответственно. Как и для растворов МХУК, наклон $d\alpha E_{W_R = \text{const}}/d\text{pH}$ для линейных участков близок к $2,3RT/F$.

В рамках предложенной модели можно установить кинетические параметры метастабильных комплексов $[\text{R}_{ads}^* \text{ВН}]$ и $[\text{R}_{ads}^* \text{ОН}]$. Из сравнения расчетных данных (6) с данными, приведенными на рис. 7а для кислых и нейтральных растворов МХУК, можно найти величину $k_0 \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ и разность $\Delta\eta = E^0 - E^0'$ восстановления метастабильного комплекса $[\cdot \text{CH}_2\text{COO}_{ads}^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+]$ и $\cdot \text{CH}_2\text{COO}_{ads}^-$, составляющую

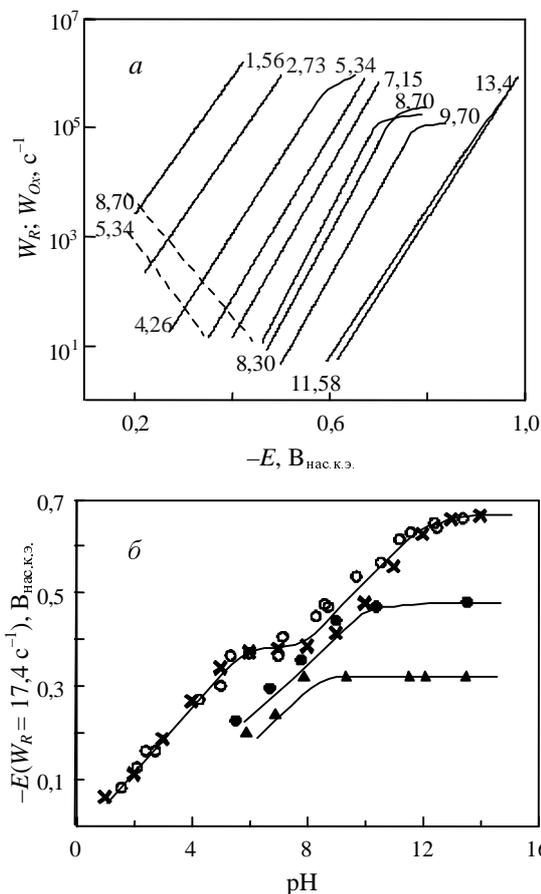


Рис. 7. а) Зависимости скоростей восстановления (сплошные линии) и окисления (пунктир) адсорбированных карбоксиметильных радикалов и ион-радикалов от E при различных pH. б) Зависимости E при $W_R = 17,4 \text{ c}^{-1}$, от pH в растворах:

○ — МХУК; ● — ДХУК; ▲ — ТХУК; × — расчетные данные. Суммарная концентрация компонентов буферного раствора составляла 0,1 от молярности фонового электролита — 0,5 М КСl

~0,5 В. Так как в щелочных растворах при $\text{pH} \approx 10$ не наблюдается изменения наклона ТЗ вплоть до $W_R = 10^5 \text{ с}^{-1}$, то k_0 для $[\text{R}_{\text{ads}}^* \text{OH}^-]$ находится в диапазоне $k_{0D} > k_0 > 3 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Величину k_2 можно оценить из порогового значения $\text{pH} \approx 8-9$, при котором начинается сдвиг ТЗ (см. рис. 7б), чему соответствует условие $k_1 \approx k_2$ и, следовательно, $k_2 \sim 10^4-10^5 \text{ с}^{-1}$. С другой стороны, из рис. 7а видно, что «выполживание» $W_R(E)$ наблюдается при $W_R \approx k_2$, откуда $k_2 \sim 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, если скорость образования k_0 комплекса $[\text{R}_{\text{ads}}^* \text{OH}^-]$ совпадает с типичной скоростью образования комплексов $[\text{R}_{\text{ads}}^* \text{H}_3\text{O}^+]$ для всех изученных ранее радикалов [31, 33-36, 38], то скорость его распада составляет 10^5 с^{-1} по сравнению с $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$ для комплексов с донором протонов [31], что указывает на значительно большее сродство $\cdot \text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}}$ к OH^- , чем к протону. Разность перенапряжений восстановления $\cdot \text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}}$ и метастабильного комплекса $[\cdot \text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}} \text{OH}^-]$ составляет ~0,29 В.

На рис. 7а приведены типичные ТЗ окисления ИМ в растворах МХУК для $\text{pH} \leq 5,34$ и $\text{pH} \geq 8,7$. К сожалению, доступная область их измерения ограничена с одной стороны потенциалами стабильности Нг-электрода, а с другой — пересечением ТЗ восстановления и окисления ИМ при потенциалах E^* , для которых эффективные скорости обеих реакций равны. Это не позволяет получать ТЗ окисления внутри указанного интервала pH с точностью, необходимой для построения зависимостей, аналогичных приведенным на рис. 2 и 5. Тем не менее, количественную информацию по зависимости констант скорости окисления от pH можно получить, измеряя методом ЛФЭ значения $E^*(\text{pH})$ при условии, что зависимости W_{Ox} от E и pH известны. В этом случае $E_{1/2}$ РВВ определяется соотношением между скоростями ЭО и ЭВ и поэтому не зависит от времени освещения, что и наблюдалось экспериментально.

Другой характерной особенностью таких волн была величина их наклона, которая существенно превышала наклон фотополярографических волн ИМ на тафелевских участках и составляла 1,2-1,5, что близко к величине $\alpha + \beta$, полученной из ТЗ. Анализ $E^*(\text{pH})$ зависимостей позволяют сделать выводы, что при $\text{pH} \leq 5,0$ окисляется $\cdot \text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}}$ (W_{Ox} экспоненциально зависит от E и не зависит от pH); в диапазоне $5,0 \leq \text{pH} \leq 8,0$ наблюдается квазиравновесное окисление комплекса $[\cdot \text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}} \text{OH}^-]$ ($W_{\text{Ox}} \sim [\text{OH}^-]$ и экспоненциально зависит от E); при $\text{pH} \geq 8,0$ окисляется $[\cdot \text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}} \text{OH}^-]$ (W_{Ox} экспоненциально зависит от E и не зависит от $[\text{OH}^-]$).

Величина pH , при которой происходит переход от квазиравновесного к обычному окислению комплекса $[\cdot \text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}} \text{OH}^-]$ определяется условием: $k_1 \approx k_2$; $V_{\bar{e}} < k_1, k_2$ [см. уравнение (7)] и составляет 8-8,5, что совпадает с экспериментальными данными. Разность перенапряжений окисления $\cdot \text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}}$ и комплекса $[\cdot \text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}} \text{OH}^-]$ составляет ~0,11 В. Экстраполяцией $W_R(E)$ и $W_{\text{Ox}}(E)$ при $\text{pH} \geq 11,0$ в область малых значений констант был определен потенциал E^* , при котором скорости окисления и восстановления метастабильных комплексов $[\text{R}_{\text{ads}}^* \text{OH}^-]$ равны ($W_R(E^*) = W_{\text{Ox}}(E^*)$). Как показано в [30], величина E^* близка к стан-

дартному потенциалу E^0 комплекса $[\text{R}_{\text{ads}}^* \text{OH}^-]$, что позволяет оценить его величину: $E^0 \sim 0,27-0,35 \text{ В}$ (н.в.э.) [30].

Что касается анион-радикалов $\cdot \text{CHClCOO}^-_{\text{ads}}$ и $\cdot \text{CCl}_2\text{COO}^-_{\text{ads}}$, то наличие одного электроотрицательного атома Cl снижает η на $\approx 0,18 \text{ В}$, а двух — на $\approx 0,35 \text{ В}$ при том, что способность к образованию комплексов с OH^- у хлорсодержащих радикалов практически теряется. Достаточно хорошее совпадение расчета с экспериментом, приведенное на рис. 7б, свидетельствует в пользу предложенной кинетической модели.

Однако надежно доказать реальность предложенного механизма можно только при выполнении двух условий: существования метастабильного комплекса и канала ЭП на адсорбированный радикал. Первая проблема по существу сводится к выбору между столкновительным и метастабильным комплексом, существующим в течение конечного времени. При этом время жизни последнего должно существенно превышать время диффузии ВН через область вблизи реакционного центра адсорбированного радикала, внутри которой вероятность ЭП достаточно велика.

Влияние температуры и строения двойного электрического слоя на электродные реакции интермедиатов и их комплексов с донором/акцептором протонов

С целью выбора между этими двумя кинетическими вариантами протекания реакции были проведены измерения аррениусовских зависимостей $W_R(1/T)$ в области, где $W_R = k_1$, для 1,4-диоксанильных и β -гидроксиэтильных радикалов. Хотя величины k_0 этих радикалов различаются на два порядка, найденные энергии активации образования соответствующих комплексов радикал-донор протона близки и составляют $0,25 \pm 0,3 \text{ эВ}$ (рис. 8а). Естественно предположить, что энергии активации образования соответствующих столкновительных комплексов должны быть близки к энергии термоактивации диффузии ионов H_3O^+ в водных растворах, т.е. $0,12 \pm 0,15 \text{ эВ}$. Существенное различие между этими величинами свидетельствует о том, что, как и в случае образования метастабильных комплексов при электрохимической десорбции Н-атомов, происходит образование метастабильного комплекса $[\text{R}_{\text{ads}}^* \text{ВН}]$. Альтернативой ЭП на адсорбированный радикал может быть ЭП на комплекс $[\text{R}_{\text{ads}}^* \text{H}_2\text{O}]$ как при электрохимической десорбции атомов водорода, так как и в этом случае W_R перестанет зависеть от pH при его увеличении начиная с некой пороговой величины.

Для проверки гипотезы о наличии канала ЭП на R_{ads} было исследовано восстановление β -гидроксиэтильного радикала в апротонном растворителе — ДМСО. В этом случае концентрация молекул H_2O уменьшается не менее, чем в $\sim 10^4$ раз, что должно обеспечить сдвиг тафелевской зависимости восстановления $[\text{R}_{\text{ads}}^* \text{H}_2\text{O}]$ в ДМСО на ~0,45 В по отношению к водным растворам. Однако данные показывают, что скорость ЭП слабо зависит от природы растворителя и определяется лишь потенциалом ЭВ, как для углеводородных и галогенуглеводородных радикалов, относящихся к 1-ой группе, характеризующихся низкой способностью к образованию комплексов. Скорость ЭП на изученные органические радикалы коррелирует со скоростью восстановления исходного вещества.

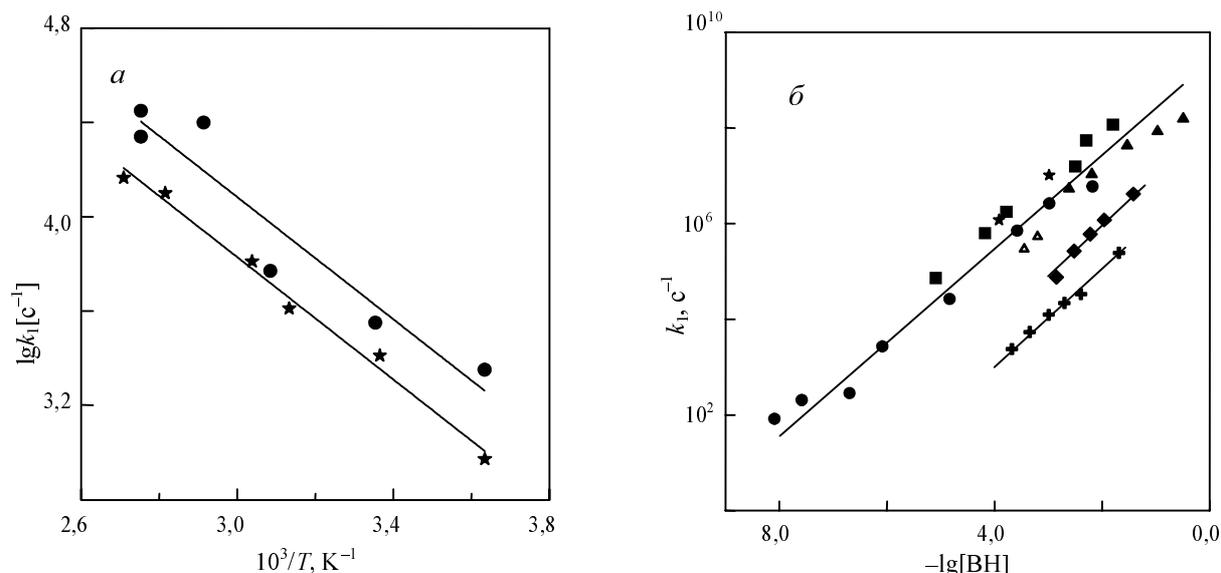


Рис. 8. а) Зависимость k_1 от $1/T$ для радикалов: ● — β -гидроксиэтильных; ★ — 1,4-диоксанильных.

б) Зависимость k_1 от концентрации доноров протонов [ВН] для: ● — β -гидроксиэтильных радикалов; + — 1,4-диоксанильных радикалов; ▲ — Н-атомов; ■ — дигидроксиэтильных радикалов; ◆ — бромат-анионов; ▲ — формильных радикалов; ★ — анион-радикалов CO_2

Приведенные факты позволяют сделать вывод об обоснованности гипотезы о двухканальном механизме восстановления ИМ и рассматривать данные, полученные для других радикалов, в рамках предложенной модели. В согласии с ней конкретный способ восстановления радикала определяется концентрацией ВН в растворе, его способностью образовывать метастабильный комплекс, т.е. величинами k_0 и $\Delta\eta$ — разностью перенапряжений восстановления R_{ads} и $[R_{ads}^*ВН]$ либо $[R_{ads}^*ОН]$.

Предложенная модель позволяет получать количественные характеристики двух последних величин и проводить сравнительное исследование влияния на них природы радикалов и ВН, строения ДЭС и свойств растворителя. Количественной характеристикой способности радикалов к образованию комплексов является величина k_0 . Из рис. 8б следует, что для радикалов 2-ой группы (т.е. образующих комплексы с ВН) она находится в диапазоне $10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} < k_0 < k_{dl}$. Для Н-атомов и бромат-анионов не наблюдается прямой ЭП в связи с его крайней энергетической невыгодностью. В противоположность этому относительно низкая способность радикалов 1-ой группы к образованию комплексов — $k_0 < 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ — приводит к тому, что они восстанавливаются только по каналу I.

Проверка предложенной модели путем использования Ψ_1 -эффекта для сравнительного изучения реакций ИМ, протекающих в различных кинетических режимах, была осуществлена в разбавленных растворах электролитов [36, 38]. В качестве объектов исследования были выбраны β -гидроксиэтильный и карбоксиметильный радикалы.

На рис. 9а приведены типичные зависимости константы скорости восстановления β -гидроксиэтильных радикалов, образующихся по реакциям (В) от потенциала и концентрации электролита в растворах хлорэтанола при рН 7,1. При всех концентрациях электролита кривые состоят из двух участков с линейной

(тафелевской) зависимостью $\lg(W_R) - E$ (области а и с) разделенных областью б, где W_R не зависит от E . В согласии с моделью, при катодных потенциалах (область с) доминирует ЭП по каналу I на R_{ads} без участия ВН и влияние Ψ_1 -потенциала должно сказываться только через линейное изменение энергии активации для V_e' путем замены E на $E - \Psi_1$. Данный вывод количественно подтверждается линейной корреляцией с наклоном $1,03 \pm 0,05$ между величинами Ψ_1 -потенциалов в исследованных растворах и E , при которых $W_R = \text{const}$.

Фактически это означает корреляцию между $E_{1/2}$ времяразрешенной вольтамперограммы радикалов, полученной для различных концентраций электролита при постоянных условиях освещения и величиной Ψ_1 , что соответствует выполнению соотношения $\Delta E_{1/2} = \Delta \Psi_1$. Для области б ЭП, в согласии с моделью, лимитируется скоростью образования метастабильного комплекса и $W_R \sim k_1 = k_0 \cdot [ВН]$. В этом случае влияние Ψ_1 -потенциала должно сказываться только через увеличение приэлектродной концентрации положительно заряженного донора H_3O^+ по мере уменьшения ионной силы раствора. Качественно этот вывод модели также согласуется с данными рис. 9а — при разбавлении растворов уровень $W_R = \text{const}$ повышается. В области а в согласии с моделью разряд происходит в квазиравновесном режиме и $W_R = V_e' \cdot k_0 \cdot [ВН]/k_2$.

Влияние Ψ_1 -потенциала на множители в выражении для W_R будет противоположным, что также качественно согласуется с данными рис. 9. Сдвиг $E_{1/2}$ обратен по знаку сдвигу в области с, а увеличение W_R при фиксированном потенциале меньше, чем для области б. По аналогии со сдвигом потенциала полуволны полярограмм при изменении концентрации электролита фона, для сдвига $E_{1/2}$ РВВ можно использовать известное выражение [44]:

$$\Delta E_{1/2} = \Delta \Psi_1 (n\alpha - z) / n\alpha \quad (9)$$

где для β -гидроксиэтильного радикала $\alpha \approx 0,4$ [33]; $n = 1$.

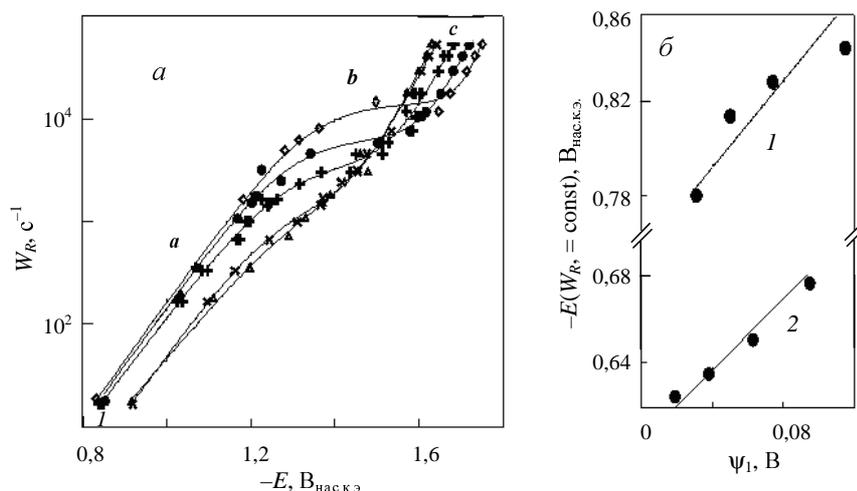


Рис. 9. а) Зависимость W_R от потенциала электрода и ионной силы раствора:

▲ — 1,0 M KCl; — 0,5 M KCl; + — 0,1 M KCl; ● — 0,03 M KCl; ◆ — 0,01 M KCl; фосфатный буферный раствор, pH 7,09; 0,2 M хлорэтанола.

Суммарная концентрация компонентов буферного раствора составляла 0,1 от молярности фонового электролита (KCl). Сплошные линии — расчет W_R по соотношениям (7) методом наименьших квадратов при варьировании величины k_2 .

б) Корреляция между величинами Ψ_1 -потенциалов и потенциалами электрода при $W_R = \text{const}$:

1 — $W_R = 5,9 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; 2 — $W_R = 17,4 \text{ c}^{-1}$. Карбоксиметильный радикал, pH 12,5

Экспериментальная величина $\Delta E_{1/2} \approx 0,110 \text{ В}$ (рис. 9) достаточно хорошо согласуется с расчетом по уравнению (9) — 0,104 В, откуда заряд $z = 0,75$. Таким образом, эти данные независимо подтверждают участие в потенциалоопределяющей стадии процесса положительно заряженной частицы — иона гидроксония.

В согласии с моделью, при катодных потенциалах в щелочных растворах МХУК доминирует ЭП по каналу II

на $[\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}} \cdot \text{OH}]$ и влияние Ψ_1 -потенциала должно быть таким же, как в области с. На рис. 9б приведены корреляции между величинами Ψ_1 -потенциалов в исследованных растворах и потенциалами электрода, при которых $W_R = \text{const}$. Точки укладываются на линейные зависимости с наклонами в диапазоне 0,85—1,0, что также соответствует выполнению соотношения $\Delta E_{1/2} = \Delta \Psi_1$. Это означает отсутствие влияния какой-либо заряженной частицы на скорость ЭВ при этих условиях и подтверждает вывод, следующий из предложенной кинетической модели о существовании $\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}}$ в виде комплекса $[\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-_{\text{ads}} \cdot \text{OH}^-]$ при $\text{pH} \geq 12$. В отсутствие предшествующей химической стадии для этого случая ЭВ ИМ можно провести полную аналогию между соответствующими РВВ и классическими полярограммами необратимого ЭВ незаряженного деполаризатора, полученными в растворах различной ионной силы [44].

С целью установления роли перенапряжения в восстановлении комплексов было изучено ЭО ИМ в присутствии ВН различной природы. В буферном растворе с pH 6,5, в котором генерируются β -гидроксиэтильные радикалы, при добавлении NH_4^+ -ионов в качестве дополнительного донора протонов со смещением E в катодную сторону последовательно наблюдается ряд процессов (рис. 10а):

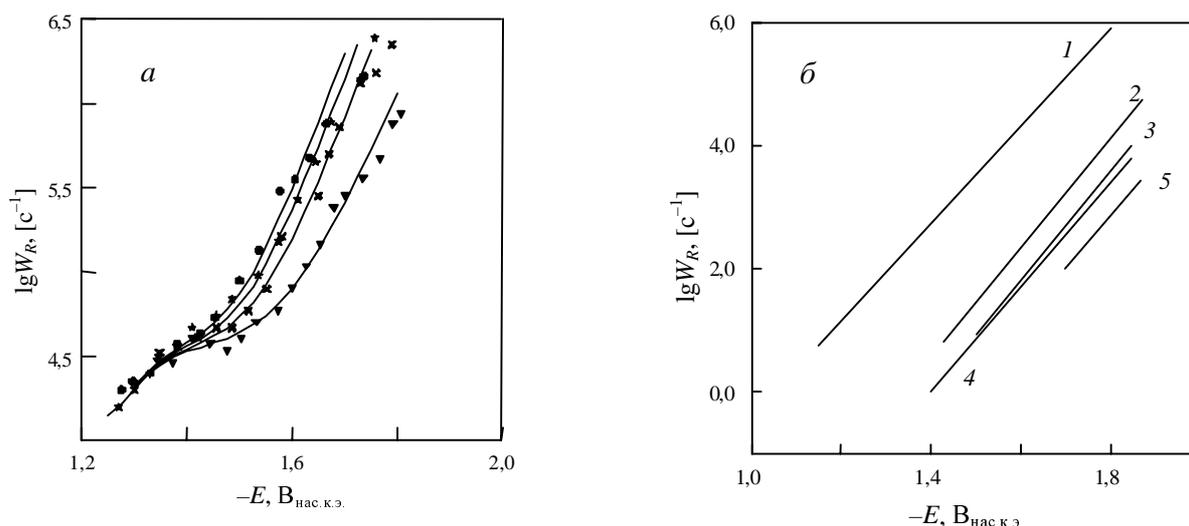


Рис. 10. а) Зависимость $W_R(E, [\text{ВН}^+])$ для β -гидроксиэтильных радикалов при различных концентрациях NH_4^+ :

▼ — pH 6,5; × — 0,5 M; ★ — 1,0 M; ● — 1,5 M. Общая молярность и pH 6,5 раствора были постоянны. Сплошная линия — расчетные данные $W_R(E, [\text{ВН}^+])$ в терминах модели [$k_0 = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_2 = 10^{11} \text{ c}^{-1}$, $\Delta\eta(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,25 \text{ В}$, $\Delta\eta(\text{NH}_4^+) = 0,35 \text{ В}$].

б) Тафелевские зависимости констант скорости восстановления α -радикалов линейных и циклических простых эфиров:

1 — 1,4-диоксанил; 2 — тетрагидрофуран-2-ил; 3 — этоксиэтил; 4 — тетрагидропиран-2-ил; 5 — 2,5-диметилтетрагидрофуран-2-ил. Стационарный Hg-электрод, фон — водные буферные растворы с добавлением 0,5 M KCl, pH = 5

квазиравновесный разряд комплекса $[R_{ads}^*H_3O^+]$, разряд того же комплекса, лимитируемый скоростью его образования, квазиравновесный разряд комплекса $[R_{ads}^*NH_4^+]$ вместо разряда R_{ads} при $[NH_4^+] = 0$. Расчетные кривые, приведенные на рис. 10а, соответствуют приведенным на рис. 1 с тем отличием, что добавлен параллельный канал восстановления комплекса радикала с ионом NH_4^+ и величиной $\Delta\eta = 0,35$ В при сохранении всех остальных параметров расчета, в том числе и величин k_0 . То же самое относится и к метастабильному комплексу $[\cdot CH_2COO^-_{ads}NH_4^+]$, для которого согласие расчета и эксперимента достигается при $k_0 \sim 10^9 - 10^{10} M^{-1} \cdot c^{-1}$ и $\Delta\eta \sim 0,10 - 0,12$ В.

Особенности электровосстановления интермедиатов, содержащих кислород в составе функциональных групп различной активности

Чтобы понять причину различий между характеристиками радикалов 1-й и 2-й группы, надо исследовать электрохимическое поведение радикалов, содержащих менее активную функциональную группу [34, 35]. Например, в простых эфирах реакционная способность С—О-связи гораздо ниже, чем связей С—О или О—Н в алифатических спиртах. В то же время электронное строение и спектрально-фотохимические характеристики обоих этих классов α -радикалов достаточно близки [45]. Поэтому можно было бы ожидать определенного сходства и в их электрохимическом поведении.

На рис. 10б приведены $\lg W_R(E)$ -зависимости для радикалов циклических эфиров при значениях рН от слабокислых до сильнощелочных. Видно, что все они однотипны, имеют близкий наклон, а W_R не зависит от рН в указанном диапазоне. Это свидетельствует о схожести механизма электродных процессов — преобладании прямого электронного переноса по каналу I, т.е. восстановления R_{ads} до карбанионов, аналогично радикалам спиртов, углеводов и их галогенпроизводных. В области рН меньших, чем на рис. 10б, или при добавлении NH_4^+ -ионов $\lg W_R(E)$ -зависимости начинают смещаться к более положительным значениям E (рис. 11). Величины $(dE/dpH)_{W_R}$ и $[dE/d(-\lg[NH_4^+])]_{W_R}$ полученные сечением ТЗ при $W_R = \text{const}$, близки к соответствующим значениям $(2,3 RT/F)/\alpha$, как и для β -гидроксиэтильных радикалов, что также характеризует ЭВ радикалов эфиров как реакцию 1-го порядка по концентрации ВН.

Таким образом, при увеличении $[ВН]$ для радикалов простых эфиров происходит переход от ЭП на R_{ads} к квазиравновесному восстановлению комплекса $[R_{ads}^*ВН]$ с одновременной линейной зависимостью наблюдаемой константы скорости от $[ВН]$ и экспоненциальной от E . Однако этот переход для радикалов (см. рис. 10б) не сопровождается изменением наклона ТЗ даже при минимальных $[ВН]$, вызывающих сдвиг ТЗ. Это означает, что переход к разряду, лимитируемому скоростью образования комплекса, происходит при константах, превышающих максимально измеряемую величину (см. рис. 1), т.е. $W_R \approx k_1 \geq 10^7 c^{-1}$. Отсюда можно оценить константу скорости k_0 для этих радикалов: $10^7 - 10^{10}$ и $10^9 - 10^{10} M^{-1} \cdot c^{-1}$ для ионов H_3O^+ и NH_4^+ , соответственно.

Величина k_0 , выбранная для расчета W_R по предложенной модели, попадает в этот диапазон, а ско-

рость распада комплексов можно считать примерно одинаковой для всех ИМ. Это позволяет при изменении только одного параметра расчета, приведенного на рис. 1 — разности перенапряжений восстановления радикала и комплекса с 1,25 до 0,58 В, получить достаточно хорошее согласие с экспериментом (пунктирные кривые на рис. 11). При сравнении расчетных и экспериментальных данных видно, что уменьшение на порядок величины k_0 приводит к сдвигу перенапряжения только на $-0,11$ В, что существенно меньше величины $\Delta\eta$.

Таким образом, можно считать установленным, что величины k_0 для комплексов всех изученных радикалов с ионами H_3O^+ и NH_4^+ близки, но ЭП на $[R_{ads}^*NH_4^+]$ более затруднен. Это указывает на более сложный, чем предполагалось ранее, смысл понятия «сила донора протона», в которое необходимо включать и величину перенапряжения ЭВ данного комплекса. Существенно меньшая эффективность ионов NH_4^+ как доноров протонов по сравнению с H_3O^+ наблюдается и при объемном протонировании NO_3^- (см. [46]), дианионов малеиновой кислоты [16] и электровосстановлении стабильных анионов, см. [19].

Для радикалов окса-, 1,3-диоксациклоалканов и их производных также наблюдались ТЗ констант скорости ЭВ с типичными для ИМ коэффициентами переноса $-0,4 - 0,6$. Как и для радикалов простых циклических эфиров, W_R не зависит от рН в диапазоне от 3 до 12, что тоже свидетельствует об ЭП на R_{ads} , причем восстанавливаются указанные радикалы легче эфирных [34, 35]. При рН < 3 ТЗ восстановления 1,3-диоксолан-2-ила тоже начинают смещаться в анодную область E , аналогичный эффект наблюдается и в концентрированных растворах NH_4^+ , что указывает на квазиравновесное восстановление метастабильного комплекса $[R_{ads}^*ВН]$. Значения $\Delta\eta$ ЭВ комплексов $[R_{ads}^*H_3O^+]$ и $[R_{ads}^*NH_4^+]$ составляют $\sim 0,10$ и $0,05$ В соответственно, что существенно меньше, чем для

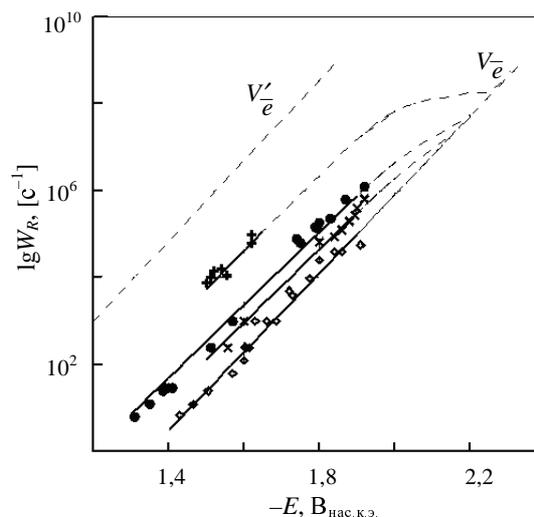


Рис. 11. Соотношение между W_R и концентрацией H_3O^+ для тетрагидрофуран-2-ильного радикала:

✕ — рН 1,7; ● — рН 2,6; ✕ — рН 3,1; ◆ рН 3,3—13,5. Условия эксперимента те же, что и для рис. 2 б. Пунктирная линия — расчет $W_R(E, pH)$ при параметрах модели: $k_0 = 5 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot c^{-1}$, $k_2 = 10^{11} c^{-1}$, $\Delta\eta = 0,59$ В

аналогичных комплексов радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — (–0,5 и 0,2–0,3) В.

Электродные реакции интермедиатов в присутствии конденсированных адсорбционных слоев

Предложенная модель была использована и при сравнительном исследовании электродных реакций различных классов органических радикалов в присутствии конденсированных адсорбционных слоев (КАС) электрохимически неактивного адсорбата. В качестве адсорбатов были использованы органические вещества, обладающие высокой аттракционной постоянной ($a \geq 2$) — производные кубана, криптофикса 222 и камфора, адсорбционные характеристики которых хорошо изучены [47, 48]. Измерения проводили методом ЛФЭ [32, 49], в дальнейшем дополненном одновременным мониторингом [12] состояния поверхности электрода путем измерения его дифференциальной емкости.

При адсорбции криптофикса 222 наряду с затруднением восстановления и окисления тетрагидрофуран-2-ильного радикала ($c\text{-}\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$) и анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$ впервые обнаружено существенное ускорение восстановления $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ при наличии такого слоя. Для КАС, образованных камфорой и 4-бромметоксикарбонилкубаном, было установлено, что характер влияния конденсированных адсорбционных слоев зависит от природы как радикала, так и адсорбата. В области адсорбции кубанов ТЗ восстановления для $\cdot\text{CF}_3$ сдвигаются в катодную область на $0,150 \pm 0,020$ В, т.е. константы скорости восстановления (W_R) уменьшаются в 10–20 раз. В то же время КАС, образованный камфорой, не влияет на W_R этого радикала. ТЗ окисления $c\text{-}\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ сдвигается в анодную область на $0,080 \pm 0,02$ В, т.е. константа скорости уменьшается в 5–10 раз в присутствии обоих адсорбатов. Установлено, что наличие КАС, образованного как камфорой, так и кубанами, уменьшает константу скорости электронного переноса на комплекс радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ с донором протонов в 5–10 раз, что приводит к сдвигу ТЗ на $0,1\text{--}0,14$ В в катодную область. В то же время величина k_0 для этих радикалов слабо зависит от наличия КАС и для ионов H_3O^+ находится в диапазоне $10^9\text{--}10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.

Выводы

Проведенное сравнительное исследование электрохимических характеристик различных классов интермедиатов в широком диапазоне потенциалов, концентраций доноров и акцепторов протона (H_3O^+ , NH_4^+ , OH^-), температур и молярностей раствора показало, что ЭВ и ЭО всех изученных радикалов описывается предложенной моделью. Установлено, что образование метастабильных комплексов облегчается для радикалов, имеющих одну активную функциональную группу и более, а конкретный способ ЭВ или ЭО при данном доноре (акцепторе) протонов, потенциале и pH определяется в, основном, разницей перенапряжений электронного переноса на радикал и метастабильный комплекс радикала с данным донором протона. В частности, сравнивая ион-радикалы галогенуксусных кислот с другими замещенными этана и галогенэтанолами, можно сделать вывод о заметном влиянии карбоксильной группы прежде всего на скорость ЭВ пер-

вых, как это неоднократно наблюдали для карбоновых кислот, имеющих полярографически активные группы [50]. Ярко выраженные электроноакцепторные свойства карбоксила обуславливают значительное повышение скорости электронного переноса на электрохимически активную группу (в нашем случае — свободная валентность на С-атоме метильной группы) в ряду: $\cdot\text{C}_2\text{H}_5 < \cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 < \text{CH}_3\cdot\text{CHON} < \cdot\text{CH}_2\text{COOH} (\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-; \cdot\text{CHClCOO}^-)$.

Из полученных данных следует, что активность функциональной группы гораздо существеннее влияет на величину $\Delta\eta$, чем на константу скорости образования комплекса. При этом уменьшение активности функциональной группы стабильного соединения, как правило, коррелирует с уменьшением разности перенапряжения ЭВ, т.е. сближением величин барьеров для ЭП на R_{ads} и $[R_{ads} \cdot \text{ВН}]$. Последний вывод относится к функциональным группам, достаточно удаленным от места локализации свободной валентности и, по-видимому, такие ИМ можно рассматривать в качестве деполаризаторов с двумя независимыми реакционными центрами [51]. Однако электрохимическое поведение радикалов с одной и той же активной функциональной группой может кардинально измениться при переходе от α - к β -форме.

Образование комплексов радикала с донорами или акцепторами протона, по-видимому, является общим свойством кислородсодержащих органических радикалов [30, 31, 33–36, 38–40]. Можно предположить, что и продукты ЭВ таких комплексов могут быть иными, чем при проведении процесса в отсутствие сильных доноров протона, т.е. ЭВ самого комплекса может привести к образованию не таких продуктов, которые образуются при ЭВ R_{ads} .

На основе полученных данных было высказано предположение [39, 40], что к образованию ненасыщенных продуктов в присутствии ВН может приводить не только ЭВ деполаризатора (например этиленгалогенгидринов), но и соответствующих ИМ, в данном случае — метастабильного комплекса β -гидроксипропилового радикала с ВН. Предполагалось, что по этой причине не удается осуществить электрохимическую димеризацию β -гидроксиэтильных радикалов в практически важный продукт — 1,4-бутандиол в средах от кислых до слабощелочных, и были сформулированы условия, в которых этот электросинтез возможен [39].

Детальное изучение свойств ИМ позволило понять, почему в реальности не происходит и ряд других *a priori* ожидаемых электросинтетических реакций, например перекрестное сочетание радикалов при фотовосстановлении бензофенона 2-пропанолом [5–7]. С другой стороны, удалось объяснить причины эффективного электрокаталитического присоединения ряда алкильных радикалов к стирулу либо этиловому эфиру коричной кислоты [52].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-32908).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ebersson L. Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer-Verlag, 1997.

2. *Kuznetsov A.M.* Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology. Amsterdam: Gordon & Breach, 1995, 662 p.
3. *Daasbjerg K., Pedersen S.U., Lund H.* General Aspects of the Chemistry of Radicals. Ed. Z.B. Alfassi. Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, 1999, p. 385.
4. *Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А.* Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1976, 424 с.
5. *Лунд Х., Даасбьерг К., Очиаллини Д., Педерсен О.У.* Электрохимия, 1995, т. 31, с. 939.
6. *Lund H., Daasbjerg K., Lund T. e. a.* Acta Chem. Scand., 1997, v. 51, p. 135.
7. *Lund H., Skov K., Pedersen S.U. e. a.* Coll. Czechosl. Chem. Commun., 2000, v. 65, p. 829.
8. *Lund H. J.* Electrochem. Soc., 2002, v. 149, p. S21.
9. *Походенко В.Д., Кошечко В.Г., Тутов В.Е., Седнев Д.В.* Теор. и эксперим. химия, 1992, т. 28, с. 97.
10. *Gonzalez J., Napiot Ph., Kononov V.V., Savéant J.-M.* J. Amer. Chem. Soc., 1998, v. 120, p. 10171.
11. *Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А.* Электрохимия, 2005, т. 41, с. 142.
12. *Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А.* Там же, 2005, т. 41, с. 157.
13. *Хаммерих О., Свенсмарк Б., Паркер В. В.* Органическая электрохимия. Под. ред. М. Бейзера, Х. Лунда. Т. 1. М.: Химия, 1988, 469 с.
14. *Sikes H.D., Smalley J.F., Dudek S.P. e. a.* Science, 2001, v. 291, p. 1519.
15. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: Химия, 2001, 624 с.
16. *Мендкович А.С., Гуляй В.П.* Теоретические основы химии органических анион-радикалов. М.: Наука, 1990, 152 с.
17. *Amatore Ch., Sarobianco G., Farnia G. e. a.* J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 1815.
18. *Майрановский С.Г.* Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966, 228 с.
19. *Федорович Н.В.* Электровосстановление анионов. Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 14. М.: ВИНТИ, 1979, с. 5.
20. *Ферапонтова Е.Э., Федорович Н.В., Ботухова Г.Н.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1996, № 3, с. 58.
21. *Стенина Е.В., Свиридова Л.Н.* Электрохимия, 2004, т. 40, с. 1259.
22. *Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г.* Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1977, 277 с.
23. *Elving P.J.* Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 3392.
24. *Баркер Г. Гарднер А.* Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М.: Мир, 1965, 498 с.
25. *Babenko S.D., Benderskii V.A., Krivenko A.G.* J. Electroanal. Chem., 1977, v. 84, p. 33.
26. *Ovchinnikov A.A., Babenko S.D., Benderskii V.A., Krivenko A.G.* Ibid., 1978, v. 91, p. 321.
27. *Babenko S.D., Benderskii V.A., Krivenko A.G., Sorokin S.V.* Ibid., 1982, v. 140, p. 23.
28. *Benderskii A.V., Benderskii V.A., Krivenko A.G.* Ibid., 1995, v. 380, p. 7.
29. *Бендерский В.А., Кривенко А.Г.* Электрохимия, 1996, т. 32, с. 721.
30. *Бендерский В.А., Кривенко А.Г.* Успехи химии, 1990, т. 59, с. 3.
31. *Krivenko A.G., Kotkin A.S., Kurmaz V.A.* Electrochim. Acta, 2002, v. 47, p. 3891.
32. *Пономарев Е.А., Кривенко А.Г., Свиридова Л.Г., Стенина Е.В.* Электрохимия, 2001, т. 37, с. 505.
33. *Krivenko A.G., Kotkin A.S., Kurmaz V.A.* Mendeleev Commun., 1998, № 2, p. 56.
34. *Krivenko A.G., Kotkin A.S., Kurmaz V.A.* Ibid., 2000, № 2, p. 46.
35. *Курмаз В.А., Кривенко А.Г., Злотский С.С.* Доклады РАН, 2003, т. 391, с. 183.
36. *Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А., Симбирцева Г.В.* Электрохимия, 2003, т. 38, с. 844.
37. *Babenko S.D., Benderskii V.A., Krivenko A.G., Kurmaz V.A.* J. Electroanal. Chem., 1983, v. 159, p. 163.
38. *Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А., Симбирцева Г.В.* Электрохимия, 2002, т. 38, с. 1147.
39. *Курмаз В.А., Кривенко А.Г., Томилов А.П. и др.* Там же, 2000, т. 36, с. 344.
40. *Кривенко А.Г., Томилов А.П., Смирнов Ю.Д. и др.* Ж. общей химии, 1998, т. 68, с. 292.
41. *Бендерский В.А., Кривенко А.Г., Курмаз В.А.* Электрохимия, 1986, т. 22, с. 644.
42. *Янилкин В.В.* Там же, 2000, т. 36, с. 245.
43. *Bowden J., Clegg S.L., Brimblecombe P.J.* Atmospheric Chem., 1998, v. 29, p. 85.
44. *Майрановский С. Г.* Двойной слой и его эффекты в полярографии. М.: Наука, 1971, 88 с.
45. *Мельников М.Я., Смирнов В.А.* Фотохимия органических радикалов. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1994, 336 с.
46. *Бендерский В.А., Кривенко А.Г., Пономарев Е.А., Федорович Н.В.* Электрохимия, 1987, т. 23, с. 1435.
47. *Стенина Е.В., Свиридова Л.Н.* Там же, 2004, т. 40, с. 1082.
48. *Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Кривенко А.Г. и др.* Там же, 2003, т. 39, с. 1139.
49. *Коткин А.С., Кривенко А.Г., Курмаз В.А., Симбирцева Г.В.* Тез. докл. II-й Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («ФАГРАН-2004»). Воронеж, 2004, с. 97.
50. *Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д.* Полярография в органической химии. М.: Химия, 1975, 352 с.
51. *Ludvik J., Riedl F., Lishka F., Zuman P. J.* Electroanal. Chem., 1998, v. 457, p. 177.
52. *Pedersen S.U., Lund T., Daasbjerg K. e. a.* Acta Chem. Scand., 1998, v. 52, p. 657.