

К. П. БУТИН, Н. А. БЕЛОКОНЕВА, А. А. ЗЕНКИН,  
И. П. БЕЛЕЦКАЯ, академик О. А. РЕУТОВ

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ПОТЕНЦИАЛЫ ПОЛУВОЛН ВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМИСТЫХ АЛКИЛОВ

Много раз отмечалось, что электрохимическое восстановление неза-  
ряженных органических соединений значительно облегчается, если вместо  
солей щелочных металлов в качестве индифферентного электролита ис-  
пользовать соли тетраалкиламмония (обзор см. (1)). Этот эффект особенно  
заметен в случае органических галогидопроизводных (2-8). В электрохими-  
ческой литературе активирующее действие тетразамещенных аммонийных  
солей было объяснено действием различных факторов: увеличением при-  
электродной концентрации деполяризатора за счет «втягивания» молекул  
галогидопроизводного в двойной слой сильно адсорбирующимися катиона-  
ми тетраалкиламмония (6), образованием мостика между отрицательно  
заряженной частью молекулы и катионами фона (4), действием локально-  
го  $\psi_1$ -потенциала (5).

Специфическая адсорбция тетраалкиламмонийных ионов, которая вы-  
зывает значительное уменьшение эффективной плотности заряда электро-  
да, должна оказывать существенное влияние на энергию электростатиче-  
ского взаимодействия между определенным образом ориентированной  
молекулой галогидопроизводного и заряженной поверхностью электрода.  
В этом случае характер действия тетраалкиламмониевых ионов на ско-  
рость электрохимического восстановления и величина наблюдаемого эф-  
фекта должны зависеть от ориентации диполя у поверхности электрода и  
величины дипольного момента деполяризатора.

В этой статье приводятся результаты изучения влияния природы и  
концентрации тетраалкиламмонийных солей  $R_4NBr$  (где  $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$ ) на величины потенциалов полуволн ( $E_{1/2}$ ) бромистых алкилов нор-  
мального строения. Поскольку тетраметиламмонийбромид плохо раство-  
рим в диметилформамиде (ДМФ), а тетрабутиламмонийбромид — в воде,  
в качестве растворителя была использована бинарная смесь ДМФ —  $H_2O$ ,  
содержащая 70% ДМФ. Подробности эксперимента опубликованы в (9).

Для всех исследованных бромистых алкилов ( $CH_3Br, C_2H_5Br, n-C_3H_7Br, n-C_4H_9Br$ ) увеличение концентрации тетраалкиламмонийной соли приво-  
дит к значительному облегчению восстановления. Как видно из графиков,  
приведенных на рис. 1, влияние концентрации солей на  $E_{1/2}$  проявляется  
значительно сильнее при низких концентрациях электролита (0,002—  
0,02 мол/л) и резко уменьшается с увеличением концентрации до  
0,02—0,1 мол/л («кривые с насыщением»). Для сравнения в табл. 1 при-  
ведены наклонные графики ( $dE_{1/2}/d \lg C$ ) при низких концентрациях солей  
и значения  $E_{1/2}$  при концентрации солей 0,02 мол/л, а также величины  
коэффициентов переноса. Очевидно, что величина  $dE_{1/2}/d \lg C$  при низких  
концентрациях  $R_4NBr$  зависит от природы бромистого алкила и не зависит  
от природы катионов фона. В случае нормальных бромистых алкилов эта  
величина изменяется от 130 мВ для  $n-C_3H_7Br$  и  $n-C_4H_9Br$  до 220 мВ для  
 $C_2H_5Br$ . Большие наклоны зависимости  $E_{1/2}$  от  $\lg C$  при низких концен-  
трациях соли нельзя объяснить падением напряжения в ячейке вследствие  
увеличения сопротивления раствора, так как величины  $\alpha n_2$  при всех кон-  
центрациях были постоянными, а наклон зависимости  $E_{1/2}$  от  $\lg C$  зависел  
от природы  $RBr$ .

Из данных табл. 1 и графиков следует, что увеличение размеров тетраалкиламмонийных катионов в ряду  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в случае бромистого метила приводит к значительному облегчению восстановления. Для бромистого этила и *n*-бутилбромида наблюдается обратная зависимость. В случае *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  величина  $E_{1/2}$  становится менее отрицательной в следующей последовательности:  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ . Приведенные данные показывают, что влияние концентрации и природы тетраалкиламмонийных солей на скорость восстановления  $\text{RBr}$  определяется строением бромистого алкила.

Полученные результаты мы интерпретируем следующим образом. Предположим, что дипольная молекула  $\text{R}-\text{Br}$  расположена в двойном слое не параллельно поверхности электрода. Тогда на противоположные полюсы диполя будут действовать разные по величине потенциалы: на один из полюсов диполя — потенциал  $\psi_1$ , а на другой — потенциал  $\psi_x$ . Предположим далее, что плоскость потенциала  $\psi_1$  находится ближе к поверхности электрода, чем внешняя плоскость Гельмгольца, и потенциал  $\psi_1$  связан с концентрацией электролита зависимостью  $\psi_1 = b \cdot \lg C + D$ , где  $b$  и  $D$  — константы. Если считать, что весь положительный заряд диполя  $\text{R}-\text{Br}$  локализован на  $\alpha$ -углеродном атоме, а весь отрицательный заряд на атоме брома, то работа, необходимая для переноса диполя из глубины раствора в двойной слой, будет определяться выражением

$$W = z_{\text{дип}} F (\psi_1 - \psi_x), \quad (1)$$

где знак  $z_{\text{дип}}$  соответствует знаку заряда полюса, ближайшего к электроду. Если принять, что изменение потенциала от значения  $\psi_1$  до нуля в глубине раствора происходит по линейному закону, то

$$\psi_x = \psi_1 (1 - l \kappa \cos \theta), \quad (2)$$

где  $l$  — длина диполя,  $\theta$  — угол между связью  $\text{C}-\text{Br}$  и ее проекцией на ось, перпендикулярную поверхности электрода,  $\kappa$  — величина, обратная толщине диффузной части двойного слоя, связанная с концентрацией электролита соотношением  $\kappa = \rho \sqrt{C}$  ( $\rho$  — константа) <sup>(10)</sup>. Из (1) и (2) получаем:

$$W = z_{\text{дип}} l \cos \theta \rho \sqrt{C} \psi_1 F. \quad (3)$$

Если связать потенциал полувольты с  $\psi_1$ -потенциалом формулой  $\Delta E_{1/2} = \Delta (\psi_1 - W / \alpha n F)$  <sup>(11)</sup> и принять, что  $\psi_1 = b \lg C + D$ , то

$$\Delta E_{1/2} = b \Delta \lg C - ab \Delta (\sqrt{C} \lg C) - Da \Delta \sqrt{C}, \quad (4)$$

где

$$a = z_{\text{дип}} l \cos \theta / \alpha n_a. \quad (5)$$

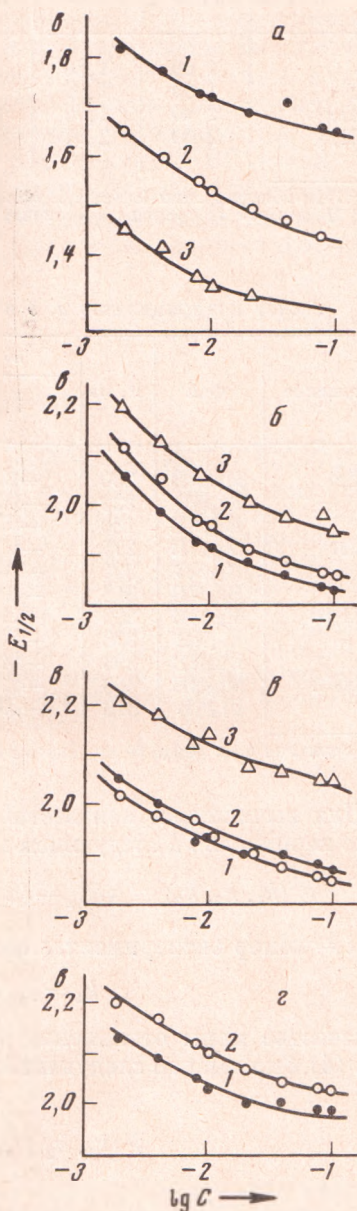


Рис. 1. Зависимость полярографических потенциалов (нас.к.э.) полувольт *n*-алкилбромидов от концентрации фонового электролита; 70% ДМФ — 30%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 25°. а —  $\text{CH}_3\text{Br}$ , б —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , в —  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , г —  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ . 1 —  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ , 2 —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ , 3 —  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$

Таблица 1

Влияние концентрации тетраалкиламмонийных солей на потенциалы полуволны бромистых алкилов; 70% ДМФ — H<sub>2</sub>O, концентрация RBr  $3 \cdot 10^{-4}$  мол/л, 25°

| R                               | $-E_{1/2}^*$ , в нас. к. э.    |                                |                                | $\alpha n_a^{**}$ | $dE_{1/2}/d \lg C$ , мВ        |                                |                                |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                                 | Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup> | Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> | Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> |                   | Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup> | Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> | Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> |
| CH <sub>3</sub>                 | 1,69                           | 1,50                           | 1,32                           | 0,33              | 160                            | 164                            | 164                            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 1,89                           | 1,91                           | 2,01                           | 0,22              | 220                            | 220                            | 220                            |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 1,90                           | 1,70                           | 2,08                           | 0,23              | 140                            | 132                            | 136                            |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2,00                           | 2,07                           | —                              | 0,23              | 136                            | 136                            | —                              |

\* При концентрации R<sub>4</sub>NBr 0,02 мол/л.

\*\* Не зависит от природы и концентрации соли.

Таблица 2

Расчет коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $D$  в уравнении (4) для  $n$ -алкилбромидов

| Соединение                         | Фон                | $\phi^*$ , мВ | $ab$                                                   | $aD$ | $a$   | $\frac{\rho \cos \theta}{\left( \frac{\text{см} \cdot \text{л}^{1/2}}{\text{моль}^{1/2}} \right)}$ |
|------------------------------------|--------------------|---------------|--------------------------------------------------------|------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                    |                    |               | $(\text{мВ} \cdot \text{л}^{1/2}) / \text{моль}^{1/2}$ |      |       |                                                                                                    |
| CH <sub>3</sub> Br                 | Me <sub>4</sub> NB | 230           | —1379                                                  | 314  | —6,00 | 5,3                                                                                                |
|                                    | Et <sub>4</sub> NB | 222           | —967                                                   | 706  | —4,37 | 3,9                                                                                                |
|                                    | Bu <sub>4</sub> NB | 180           | —973                                                   | 395  | —5,41 | 4,8                                                                                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br   | Me <sub>4</sub> NB | 275           | —1247                                                  | 1044 | —4,53 | 2,6                                                                                                |
|                                    | Et <sub>4</sub> NB | 301           | —1004                                                  | 1563 | —3,33 | 1,7                                                                                                |
|                                    | Bu <sub>4</sub> NB | 318           | —1020                                                  | 931  | —3,20 | 1,7                                                                                                |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br | Me <sub>4</sub> NB | 283           | —1193                                                  | 1535 | —4,20 | 2,3                                                                                                |
|                                    | Et <sub>4</sub> NB | 278           | —1082                                                  | 1523 | —3,90 | 2,0                                                                                                |
|                                    | Bu <sub>4</sub> NB | 293           | —1423                                                  | 1354 | —4,87 | 2,5                                                                                                |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br | Me <sub>4</sub> NB | 309           | —1234                                                  | 1439 | —4,00 | 2,1                                                                                                |
|                                    | Et <sub>4</sub> NB | 312           | —1088                                                  | 1489 | —3,5  | 1,9                                                                                                |

\* Величина  $b$  не равна 59 мВ, как в процессах без адсорбции электролита.

Для вычисления неизвестных коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $D$  уравнение (4) было переписано в следующем виде:

$$F^i(k_1, k_2, k_3) \equiv \Delta E_{1/2}^i - (k_1 \Delta \lg C^i - k_2 \Delta (\sqrt{C^i} \lg C^i) - k_3 \Delta \sqrt{C^i}), \quad (4a)$$

где  $i$  — номер экспериментальной точки,  $i = 1, 2, \dots, n$ , и

$$k_1 = b, \quad k_2 = ab, \quad k_3 = Da. \quad (4б)$$

В качестве меры отклонения экспериментальной зависимости от уравнения (4) был выбран следующий функционал:

$$F(k_1, k_2, k_3) = \sum_{i=1}^n abs(F^i(k_1, k_2, k_3)). \quad (4в)$$

Очевидно, что минимуму функционала  $F$  отвечает такой набор параметров  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ , при котором для всех экспериментальных точек соотношение (4) соблюдается наилучшим (по сумме отклонений) образом. Для минимизации функционала (4в) был использован один из вариантов автоматизированной системы управления моделями молекулярных систем<sup>(12)</sup> на базе ЭВМ БЭСМ-6.

В табл. 2 приведены вычисленные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $D$  для  $n$ -алкилбромидов. Оказалось, что во всех случаях коэффициент  $a$  от-

рицателен, что, согласно уравнению (5), соответствует ориентации дипольной молекулы RBr атомом брома к поверхности ртутного электрода. Отметим, что такая ориентация следует также из стереохимических данных (обзор см. (13)). Из уравнения (5) можно получить;

$$\frac{\overline{an_a} \cdot 4,8 \cdot 10^8}{\mu} = \rho \cos \theta, \quad (6)$$

где  $\mu = 4,8 \cdot 10^8 \cdot z_{\text{дип}} l$  — дипольный момент молекулы RBr, выраженный в дебаях,  $z$  — в долях электрона,  $l$  — в см. В табл. 2 приведены вычисленные значения  $\rho \cos \theta$ . Если принять для бромистого метила  $\cos \theta = 1$ , т. е. строго перпендикулярную ориентацию диполя относительно поверхности ртути, то рассчитанная из уравнения (6) величина  $\rho$  оказывается равной  $5,3 \cdot 10^8$ , что в какой-то степени согласуется с величиной  $3 \cdot 10^8$ , входящей в выражение для толщины диффузной части двойного слоя для однозарядных ионов в воде при  $25^\circ$  (10). При  $\rho = 5,3 \cdot 10^8$  угол наклона диполей связей C—Br соединений  $C_2H_5Br$ ,  $n-C_3H_7Br$  и  $n-BuBr$  к поверхности электрода оказывается равным  $60-70^\circ$  ( $\eta = 20-30^\circ$ ).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 I 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Г. Майрановский, Двойной слой и его эффекты в полярографии, «Наука», 1971. <sup>2</sup> Э. Л. Левин, З. И. Фодиман, ЖФХ, 28, 601 (1954). <sup>3</sup> W. Reinmuth, L. R. Rogers, L. Hummelstedt, J. Am. Chem. Soc., 81, 2947 (1959). <sup>4</sup> А. Н. Фрумкин, В кн. Основные вопросы современной теоретической электрохимии, М., 1965, стр. 302. <sup>5</sup> L. G. Feoctistov, S. I. Zhdanov, Electrochim. acta, 10, 657 (1965). <sup>6</sup> С. Г. Майрановский, Электрохимия, 5, 757 (1969). <sup>7</sup> Н. Thamm, Anal. chim. acta, 35, 453 (1966). <sup>8</sup> W. W. Hassey, A. J. Diefenderfer, J. Am. Chem. Soc., 89, 5359 (1967). <sup>9</sup> Н. А. Белоконова, Кандидатская диссертация, МГУ, 1971. <sup>10</sup> С. Г. Майрановская, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», 1966. <sup>11</sup> A. A. Vlček, Progr. inorg. chem., 5, 241 (1963). <sup>12</sup> А. А. Зенкин, Ю. А. Устынюк, Тез. докл. на Всесоюз. кенфер. по автоматизации научных исследований на основе применения ЭВМ. Новосибирск, июнь, 1972. <sup>13</sup> К. П. Бутин, Усп. хим., 40, 1058 (1971).