

УДК 541.138+66.097.1

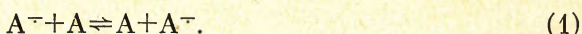
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. МАЙРАНОВСКИЙ, И. А. ТИТОВА

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА КИНЕТИКУ ГОМОГЕННЫХ
РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА:
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 14 IV 1976)

В последние годы получены важные сведения о термодинамике ионных пар ⁽¹⁾, причем наряду с другими здесь с успехом применялись электрохимические методы ⁽²⁾. Для изучения эффекта ионных пар на кинетику гомогенных реакций переноса электрона электрохимические методы до настоящего времени не использовались. Основными методами исследования в этом случае являются методы радиоспектроскопии и рассматриваются, как правило, реакции обмена электрона с участием одноименных частиц (разность стандартных потенциалов $\Delta E_0 = 0$ ⁽¹⁻³⁾):



Недавно была показана возможность осуществления каталитического гомогенного переноса электрона против перепада стандартного потенциала ⁽⁴⁻⁶⁾, что позволяет находить константу скорости * $k_{e,v}$ реакции



электрохимическими методами — например, по величине каталитического полярографического тока ⁽⁷⁾ — для случая $\Delta E_0 = E_0^{S^+} - E_0^A < 0$.

В настоящей работе этот метод применен для оценки влияния концентрации и природы электролита на $k_{e,v}$ реакции (2). Исследование проводили на примере взаимодействия анион-радикалов различных переносчиков A^+ с витамином D₂ и хлорбензолом (субстраты, S) в среде диметилсульфоксида (ДМСО) или диметилформамида (ДМФА). В первом случае химической стадией, следующей после переноса электрона на субстрат, было присоединение протона, во втором — разрыв связи.

Полярограммы регистрировали на полярографе PAR-174 (США) с использованием трехэлектродной термостатированной (25°С) ячейки и капилляра, снабженного ударным устройством. В качестве электрода сравнения применяли полуэлемент Ag|AgJ, Et₄NJ в ДМСО; потенциалы приводили к шкале н.н.э. сравнением с $E_{1/2} K^+$ ⁽⁸⁾. В качестве фона использовали дважды перекристаллизованные из спирта Et₄NJ, Bu₄NClO₄ и перекристаллизованный из ацетонитрила Me₄NClO₄; ДМСО и ДМФА с содержанием остаточной влаги ≤ 0,01% (по Фишеру) получали двукратной дистилляцией на ВаО и далее над СаН₂. Величины $k_{e,v}$ рассчитывали по таблице Коутецкого ⁽⁹⁾ для реакции псевдопервого порядка (S брали в избытке) с учетом стехиометрии ⁽¹⁰⁾ **. Правомочность использования здесь решения Коутецкого подтверждена численным расчетом ⁽⁷⁾.

* Параметры гомогенных (объемных) реакций электронного переноса сопровождаются индексом v .

** Одна молекула S регенерирует две молекулы А, а реакция $A^+ + SH^+ \rightarrow SH + A$ (см. схему (3)) — очень быстрая; поэтому для $k_{e,v}$ брали половину константы скорости k_k по Коутецкому.

$-\Delta E, mJ$	lg $k_{e,v}$ (1)	lg $k_{e,v}$ (2)	lg $k_{e,v}$ (3)	lg $k_{e,v}$ (4)	lg $k_{e,v}$ (5)
200	2.8	3.1	4.1	4.1	4.1
250	2.7	3.1	4.1	4.1	4.1
300	2.6	3.0	4.0	4.0	4.0
350	2.5	2.9	4.0	4.0	4.0
400	2.4	2.8	4.0	4.0	4.0

Рис. 1. Образование каталитического тока в системе витамин $D_2(S)$ — n -толунитрил (А). 1 — полярограмма А ($3,64 \cdot 10^{-4} M$); 2 — полярограмма S ($5,23 \cdot 10^{-4} M$); 3 — полярограмма смеси А+S (концентрации те же); 4 — полярограмма, которая наблюдалась бы в случае аддитивности волн А и S. Фон — $0,2 M Bu_4MBu_4NClO_4$ в ДМСО, $t=0,4$ сек.

Рис. 2. Зависимость $\lg k_{e,v} = f(E_{1/2}^S - E_{1/2}^A)$ для различных переносчиков. 1 - метилбензоат ($k_{e,v} = 385 \pm 6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$); 2 - бензонитрил ($k_{e,v} = 1081 \pm 40 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$); 3 - *p*-толу-нитрил ($k_{e,v} = 8952 \pm 98 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$). Концентрация индифферентного электролита (Bu_4NClO_4): *a* - 0,01, *б* - 0,05, *в* - 0,1, *г* - 0,5 и *д* - 1,0 М; $t = 25^\circ$

$$\begin{array}{c} \text{A} + e \rightleftharpoons \text{A}^-; \text{A}^- + \text{S} \xrightleftharpoons{k_e, v} \text{A} + \text{S}^-; \text{S}^- + [\text{H}^+] \rightarrow \text{SH}^-; \text{A}^- + \text{SH}^- \rightarrow \text{A} + \text{SH}^-; \text{SH}^- + \\ \uparrow \hspace{15em} | \hspace{15em} | \\ \hspace{15em} + [\text{H}^+] \rightarrow \text{SH}_2 \end{array} \quad (3)$$

Каталитический ток наблюдался при использовании следующих переносчиков, дающих устойчивые анион-радикалы: *n*-толунитрила ($E_{1/2}^A = -2,392$ в отн. н.к.э.), бензонитрила ($E_{1/2}^A = -2,302$ в) и метилбензоата ($E_{1/2}^A = -2,232$ в), причем эффект уменьшался в этом ряду по мере уменьшения $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^S - E_{1/2}^A$, где $E_{1/2}^A$ — потенциал полуволны переносчика, $E_{1/2}^S$ —

потенциал полуволны витамина D₂ в данном фоне ($E_{1/2}^S = -2,587$ в на фоне 0,1 M Bu₄NClO₄ в ДМСО).

Зависимость $\lg k_{e,v} = f(\Delta E_{1/2})$, построенная для одних и тех же условий опыта (фон 0,1 M Bu₄NClO₄, концентрации А и S соответственно равны $4,1 \cdot 10^{-4}$ и $2,4 \cdot 10^{-3}$ M) близка к прямолинейной (сплошная линия на рис. 2). Наклон этой зависимости, выражающийся уравнением

$$\Delta \Delta E_{1/2} / \Delta \lg k_{e,v} = RT / \alpha_v n F, \quad (4)$$

составляет 105 мв, что соответствует значению гомогенного коэффициента переноса $\alpha_v = 0,55$.

Варьирование концентрации (C) электролита, а также размера катиона значительно отражается на величине $E_{1/2}^S$ витамина D₂. Так, например, увеличение C от 0,01 до 1 M Bu₄NClO₄ приводит к анодному смещению $E_{1/2}^S$ приблизительно на 150 мв; уменьшение алкильной цепи катиона при постоянной концентрации (C = 0,2 M) при замене Bu₄N⁺ на Et₄N⁺ и далее на Me₄N⁺ приводит к анодному сдвигу $E_{1/2}$ на 75 и 115 мв соответственно. Значения $E_{1/2}^A$ также не остаются постоянными*, так что величина $\Delta E_{1/2}$ изменяется несколько слабее, чем $E_{1/2}^S$; тем не менее, диапазон изменения $E_{1/2}$ достигает ~130 мв.

На основании этого, исходя из соотношения (4), следовало ожидать большого влияния концентрации электролита и размера катиона на величину $k_{e,v}$. Однако $k_{e,v}$ остается практически постоянной (пунктирные линии на рис. 2)**. Аналогично не отражается на величине $k_{e,v}$ и размер катиона (Me₄N⁺, Et₄N⁺, Bu₄N⁺). Величина α_v также существенно не зависит от C и размера катиона. Следовательно, в условиях опыта (ДМСО, Alk₄N⁺) кинетика гомогенного переноса электрона определяется разностью $\Delta E_{1/2}$, характеризующей различия в электроноакцепторных свойствах А и S (включая эффект последующего химического превращения S⁻ на величину $E_{1/2}^S$), но не зависит от сдвига $E_{1/2}^S$, обусловленного изменением природы и концентрации электролита. Изменение концентрации электролита (0,04–0,5 M Bu₄NClO₄, ДМФА) практически не влияло и на кинетику переноса электрона от анион-радикала нафталина на хлорбензол: $k_{e,v} = (2,56 \pm 0,25) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·сек⁻¹.

Невысокая чувствительность $k_{e,v}$ к влиянию электролита, отмечавшаяся в ряде случаев и для реакций типа (1), характерна для растворителей, способствующих диссоциации ионных пар; к ним относятся ДМСО и ДМФА (1). В растворителях, благоприятствующих образованию ионных пар (1), величина $k_{e,v}$ при замене катиона электролита может изменяться на несколько порядков (13). Причины низких солевых эффектов в некоторых реакциях между ионами и нейтральными молекулами рассмотрены в (14).

Совместное изучение влияния электролита на $k_{e,v}$ и на гетерогенную константу скорости $k_{e,s}$, когда обе константы определяются электрохимическим методом — в очень близких экспериментальных условиях, может стать удобным приемом для оценки роли «поверхностных» (изменение ψ-потенциала, адсорбция и др. приэлектродные факторы) и «объемных» эффектов (ионные пары, сольватация и др.) в электродной кинетике.

* Наклон $\Delta E_{1/2}^A / \Delta \lg C$ составляет ~10 мв для всех трех переносчиков. Этот сдвиг, включающий, возможно, эффект C на $E_{1/2}$ пилот-иона K⁺, связан с изменением стандартного потенциала E_0^A реакции $A + e \rightleftharpoons A^-$ (эффект ионных пар (2, 3)). Смещение $E_{1/2}^A$ при переходе от Me₄NClO₄ к Bu₄NClO₄ составляет ~10 мв.

** Небольшой наклон зависимости $\lg k_{e,v} = f(\Delta E)$ в случае *n*-толунитрила (прямая 3 на рис. 2), который, в принципе, можно было бы объяснить меньшей толщиной реакционного слоя (большая константа $k_{e,v}$) и некоторым влиянием поверхностных факторов, трудно установить с высокой достоверностью из-за разброса экспериментальных данных (статистическая обработка с доверительной вероятностью 95%).

Из полученных в настоящей работе данных следует, в частности, что в среде ДМСО и ДМФА вкладом «объемного эффекта» электролита в изменение $E_{1/2}^S$ витамина D₂ и хлорбензола можно пренебречь, а сдвиг $E_{1/2}^S$ связан, главным образом, с проявлением «поверхностных» факторов.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминовый институт
Москва

Поступило
14 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ионы и ионные пары в органических реакциях, под ред. М. Шварца, М., «Мир», 1975. ² *M. E. Peover, J. D. Davies, J. Electroanal. Chem.*, v. 6, 46 (1963); *M. Lipsztajn, T. Krygowski, Z. Galus*, ibid., v. 49, 17 (1974). ³ *M. Komarynsky, A. Wahl, J. Phys. Chem.*, v. 79, 695 (1975). ⁴ *В. Г. Майрановский*, Электросинтез и биохимия, Матер. VIII Всесоюзн. совещ. по электрохимии органич. соед. «ЭХОС-73», Рига, М., «Наука», 1975, стр. 141. ⁵ *H. Lund, M. Michel, J. Simonet, Acta chem. scand.*, v. B28, 900 (1974). ⁶ *J. Sease, R. Reed, Tetrahedron Lett.*, № 6, 293 (1975). ⁷ *В. Г. Майрановский, Ю. В. Бендерский*, Новости электрохимии органич. соед., «ЭХОС-76», Тула, «Наука», 1976. ⁸ *В. Г. Майрановский, А. А. Енговатов, Г. И. Самохвалов, ЖАХ*, т. 25, 2235 (1970). ⁹ *J. Kontecky, Coll. Czech. Chem. Commun.*, v. 18, 311 (1953). ¹⁰ *В. Г. Майрановский, Н. Ф. Логинова, И. А. Титова, ДАН*, т. 223, 643 (1975). ¹¹ *В. Г. Майрановский, Г. И. Самохвалов*, Электрохимия, т. 1, 996 (1966); *И. А. Титова, В. Г. Майрановский*, Авт. свид. № 424424, 1972 г. ¹² *В. Г. Майрановский, Н. Ф. Логинова, ЖОХ*, т. 45, 2112 (1975). ¹³ *J. Garst, F. Barton, J. Am. Chem. Soc.*, v. 96, 523 (1974). ¹⁴ *Л. Гаммет*, Основы физической органической химии, М., Мир, 1972.