

На правах рукописи

КУРМАЗ Владимир Александрович

**АДСОРБЦИОННЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СТАДИИ В КИНЕТИКЕ
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ РТУТЬОРГАНИЧЕСКИХ СО-
ЕДИНЕНИЙ**

02.00.05 - Электрохимия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2008

Работа выполнена в Институте проблем химической физики Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Кривенко Александр Георгиевич

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Ротенберг Захар Аронович, Институт
физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Доктор химических наук, профессор
Гультяй Вадим Павлович, Институт
органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Ведущая организация: Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
РАН, г. Москва

Защита состоится “_____” _____ 2008 года в ____ ч 00 минут в конференц-зале ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина на заседании диссертационного совета Д 002.259.03 при Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Автореферат разослан “_____” _____ 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук

Корначева Г.М.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Ртутьорганические соединения (РОС) являются одними из наиболее опасных экотоксикантов среди металлоорганических производных тяжелых металлов. Принято считать, что токсичность РОС обусловлена как относительной легкостью расщепления связи С—Hg с образованием свободных радикалов, так и большой склонностью их к координации, в том числе и с жизненно важными соединениями (белками, аминокислотами, ферментами и др.). Поскольку РОС продолжают широко применяться, задача усовершенствования электрохимических методов аналитического определения этих соединений как таковых или в комбинации с другими способами детектирования является весьма актуальной, а исследование механизмов дезактивации указанных соединений, их токсичности и химических превращений в совокупности с оптимизацией способов (включая электрохимические) деструкции и синтеза представляет несомненный интерес.

Механизм электродных реакций РОС может рассматриваться в качестве модельного для обширного числа органических и металлоорганических реакций. Интерес электрохимиков к РОС обусловлен также широким использованием Hg-электрода, который далеко не всегда оказывается химически инертным. Многие соединения реагируют с ним в ходе адсорбции и/или электрохимических превращений, образуя РОС в качестве промежуточных или конечных продуктов; в итоге параметры реальной электродной реакции могут коренным образом отличаться от предполагаемых. Поэтому всегда необходимо учитывать возможность образования РОС в электрохимических исследованиях и электросинтезе. Исследование интермедиатов таких реакций представляет самостоятельный интерес для теоретической органической химии, поскольку механизм этих процессов изучен мало. В частности, нет однозначного ответа на вопрос о возможности прямого химического взаимодействия адсорбированных органических радикалов с Hg-электродом.

Недостаточно исследованы механизм, кинетика образования и свойства «органической каломели» (R_2Hg_2 , $[RHg_{ads}]_n$) - содержащего группу —Hg₂— метастабильного интермедиата одноэлектронного восстановления ртустьорганических солей $RHgX$ или адсорбции диалкилртути на Hg-электроде. Это же относится к химическому равновесию: полное ртустьорганическое соединение R_2Hg - «органическая каломель» в адсорбционном слое. Кроме того, при электролизе солей $RHgX$ часто образуются малорастворимые продукты и тогда у электрода возникает конденсированная фаза. Ее структура оказывает значительное, иногда ре-

шающее влияние на характер электродных процессов, что находит применение в прикладной электрохимии.

Целью диссертационной работы является комплексное исследование методами классической электрохимии и лазерной фотоэмиссии электрохимических и адсорбционных свойств симметричных ртутьорганических соединений, их солей и органических радикалов, и влияния их адсорбции на кинетику и механизм электродных реакций на атомарно гладком электроде.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

исследовать кинетические закономерности адсорбции перфтордифенилртути (ПФДР) $(C_6F_5)_2Hg$ и бис(фенилацетиленил)ртути (БФАР) $(C_6H_5C\equiv C)_2Hg$, и с учетом полученных данных количественно изучить влияние стадии адсорбции на механизм электровосстановления (ЭВ) этих соединений;

на примере перфтордифенилртути изучить комплексообразование симметричных ртутьорганических соединений, содержащих сильно полярные заместители, с анионами фона и растворителем; установить кинетические характеристики комплексов;

исследовать кинетику взаимопревращений полное ртутьорганическое соединение R_2Hg - «органическая каломель» $[n-PrHg_{ads}]_n$ в адсорбционном слое на примере системы $n-PrHgOAc$ - $n-Pr_2Hg$ - $[n-PrHg_{ads}]_n$ и определить константы скоростей прямой и обратной реакции;

методами лазерной фотоэмиссии и хронопотенциометрии с реверсом тока провести комплексное исследование механизма электровосстановления ртутьорганических соединений и адсорбированных алкильных и хлоралкильных радикалов;

исследовать устойчивость ртутьорганических интермедиатов («органических каломелей») различной химической природы к протолитическому расщеплению в слабокислых средах.

Работа выполнялась в соответствии с координационными планами научно-исследовательских работ Института проблем химической физики РАН и проектами РФФИ «Электрохимия интермедиатов при наличии конденсированных адсорбционных слоев» и «Электрохимия нанотрубных электродов» (№№ 03-03-32908 и 02-03-33286).

Научная новизна и практическая ценность. Впервые показано, что содержащие сильно электроотрицательные группы полные ртутьорганические соединения $RHgR$ способны восстанавливаться на Hg-электроде не только в молекулярной форме, но и в виде метастабильных комплексов с анионом электролита

фона, для которых определены заряды и кинетические токи диссоциации. В присутствии специфически адсорбирующихся катионов (Cs^+ , K^+ , Et_4N^+) восстановление анионных комплексов резко облегчается и протекает через «катионные мостики». При адсорбции такой комплекс может разрушаться, а R_2Hg образует с электродом связь типа координационной, что является основной причиной сильных аттракционных взаимодействий в монослое.

Впервые предложена полная кинетическая схема гетерогенного химического равновесия $\text{R}_2\text{Hg} + \text{Hg} \leftrightarrow [\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ (на примере системы $n\text{-PrHgOAc} - n\text{-Pr}_2\text{Hg} - [n\text{-PrHg}_{\text{ads}}]_n$), учитывающая влияние адсорбции на кинетику поверхностных химических реакций. Определены константы скоростей прямой и обратной реакции в адсорбционном слое и обнаружено возрастание формальной константы скорости превращения «органической каломели» в ди(n -пропил)ртуть с ростом суммарной адсорбции реагентов. Методами лазерной фотоэмиссии показано, что при адсорбции алкильных и хлоралкильных радикалов (n -пропильных, хлорметильных) на Hg-электроде ртутьорганические соединения не образуются.

Впервые обнаружено, что интермедиаты одноэлектронного восстановления ртутьорганических солей ArHgX ($\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$), или соединений RHgR типа $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$, способных восстанавливаться с предшествующей химической стадией образования «органической каломели», подвергаются быстрому кислотно-катализируемому протолизу в объеме даже слабокислого протогенного раствора ($3 < \text{pH} < 6$), но стабилизируются адсорбционными взаимодействиями в монослое. Для солей AlkylHgX ($n\text{-PrHgOAc}$) такой процесс не наблюдается.

Полученные результаты могут быть использованы для управления процессами электросинтеза и электрокристаллизации, уточнения теории адсорбции органических соединений на электродах и представлений координационной химии металлоорганических соединений, развития методов электрохимического анализа и деструкции ртутьорганических производных в мягких условиях.

Личный вклад автора. Экспериментальные результаты получены автором лично. Фотоэмиссионные измерения выполнены с участием Коткина А.С. и Симбирцевой Г.В. В обсуждении результатов принимали участие Эршлер А.Б., Кривенко А.Г., Стрелец В.В.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на VII Всесоюзном совещании по полярографии (Тбилиси, 1978 г.), на 29-м Совещании МЭО (Будапешт, Венгрия, 1978 г.), на X (Новочеркасск, 1980 г.) и XI (Львов, 1986 г.) Всесоюзных совещаниях по электрохимии органических соединений (ЭХОС-VII и XI), на 9-й Международной конференции по химии металлоорга-

нических соединений (Дижон, Франция, 1979 г.), на 6-м Международном Фрумкинском симпозиуме (Москва, 1995 г.), на Международной конференции «Современные тенденции в развитии элементоорганической и полимерной химии», посвященной 50-летию ИНЭОС РАН (Москва, 2004 г.), на 7-й Всероссийской конференции "Химия фтора" F-2006, посвященной 100-летию со дня рождения академика И.Л. Кнунянца (Москва, 2006 г.), на 9-м Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2008 г.).

Публикации по теме диссертации. Опубликовано 18 печатных работ, в том числе 9 статей в рецензируемых российских и международных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (297 наименований) и приложения. Объем диссертации – 198 с., включая 56 рисунков и 9 таблиц.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснованы актуальность проблемы, выбор объектов исследования, определены цели работы, кратко описана структура диссертации.

В **главе 1** – обзоре литературы – обобщены и проанализированы литературные данные по кинетике и механизму электродных реакций РОС. Сопоставлены адсорбционные, координационные и электрохимические свойства РОС, их комплексов, других металлоорганических соединений.

В **главе 2** – методике эксперимента – описаны основные принципы методов хронопотенциометрии с реверсом тока, лазерной фотоэмиссии (ЛФЭ), вольт-амперометрии, I, t -кривых, виды получаемых в эксперименте данных и способы их обработки, синтез отдельных РОС, очистка применявшихся растворителей и неорганических солей.

В **главе 3** проведено сравнительное исследование электрохимических свойств химически и электрохимически синтезированной перфтордифенилртути, определены ее основные адсорбционные параметры. Показано, что главной причиной аномально высокой для этого типа C_6F_5 -производных аттракционной постоянной являются не латеральные взаимодействия, а образование связи типа координационной через Hg-атом в молекуле R_2Hg с материалом электрода. ПФДР, полученная электросинтезом из пентафторфенилмеркуробромида (ПФМБ, C_6F_5HgBr), накапливается у электрода в виде суспензии, а за пределами монослоя образует метастабильные комплексы с анионами фона или растворителем; определены кинетические характеристики таких комплексов (их заряды, кинетические токи диссоциации, коэффициенты переноса). В присутствии специфически адсорбирующихся катионов (Cs^+ , K^+ , Et_4N^+) восстановление анионных ком-

плексов резко облегчается и протекает через «катионные мостики». В начале главы кратко описаны основные закономерности адсорбции органических соединений на идеально поляризуемых электродах с однородной поверхностью.

В главе 4 приведены результаты исследования механизма электродных реакций *n*-пропилмеркурацетата на Hg-электроде и гетерогенного химического равновесия ди(*n*-пропил)ртуть/«органическая каломель» (дипропилдиртуть) в адсорбционном слое. Определены константы скоростей прямой и обратной реакции, время жизни дипропилдиртути и показано, что последняя необратимо и достаточно быстро разлагается в объеме раствора, но стабилизируется в монослое. Методом лазерной фотоэмиссии показано, что адсорбция хлорметильных и *n*-пропильных радикалов не сопровождается химическим взаимодействием с электродом.

В главе 5 исследовано влияние адсорбции на кинетику электродных реакций в монослое (ПФДР, БФАР) и приэлектродной суспензии (ПФДР), и на относительную устойчивость интермедиатов их восстановления по отношению к донорам протонов. Сделан вывод, что эффективный порядок реакции ЭВ таких РОС близок к нулю – вероятно, из-за сильных межмолекулярных взаимодействий в монослое.

Адсорбционные, координационные и структурные эффекты в восстановлении перфтордифенилртути

Чтобы охарактеризовать влияние адсорбции деполяризатора на кинетику его электровосстановления, необходимо знать прежде всего константу адсорбционного равновесия *B* (или *B_m* при потенциале максимальной адсорбции *E_m*) и аттракционную постоянную *a*, если адсорбция описывается изотермой Фрумкина. Применение традиционных способов для определения *a* и *B* ПФДР затруднительно - в основном из-за ее малой растворимости в воде (<2×10⁻⁵ М). Но так как адсорбция данного соединения описывается моделью двух параллельных конденсаторов, для определения этих констант использовали анодную, десорбционную ветвь Γ, *E*-зависимости (рис. 1б) и изотерму Фрумкина (при допущении, что *a* не зависит от потенциала) в виде:

$$y = \ln \frac{\theta}{(1-\theta)^m} - \ln c + \gamma(E - E_m)^2 = \ln B_m + 2ma\theta, \quad (1)$$

где число адсорбционных мест *m* для простоты включено в определение *B_m*, $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$, где $\Gamma_\infty = 1.6 \times 10^{-10}$ Моль/см² или 32.5 мкКл/см², *E_m* = -0.37 В (все потенциалы приведены отн. нас. к. э.), величина максимальной депрессии емкости $\gamma = 31 \text{ В}^{-2}$ ($\gamma = (C_{\theta=0} - C_{\theta=1})/2RT\Gamma_\infty$), где *C_{θ=1}* = 10 мкФ/см²), рис. 1, кривые 4б.

Компьютерная обработка в координатах формулы (1) серии экспериментов, проведенных в разных условиях (концентрация деполаризатора c_0 и электролита фона, его состав) при варьировании констант (E_m и γ - в пределах $\pm(10 \div 15\%)$, m - $1 \div 4$) показала, что соответствующий диапазон изменения констант B и a при этом составляет: B - $(1—23) \times 10^5$ л/Моль; a - 1.5—2. Наилучшее согласование эксперимента с расчетом достигается при $B = 2.7 \times 10^5$ л/Моль, $a = 1.82$, $m = 1$ (сплошная кривая 4б рис. 1) и указанных выше значениях остальных констант. Таким образом, адсорбционная способность ПФДР весьма высока: $\ln B + a = 14.33$.

Но поскольку малорастворимая (и поэтому обладающая высокой поверхностной активностью) ПФДР адсорбируется на электроде плоско, соприкасаясь только F-атомами (рис. 1а), следует ожидать скорее отталкивания, известного

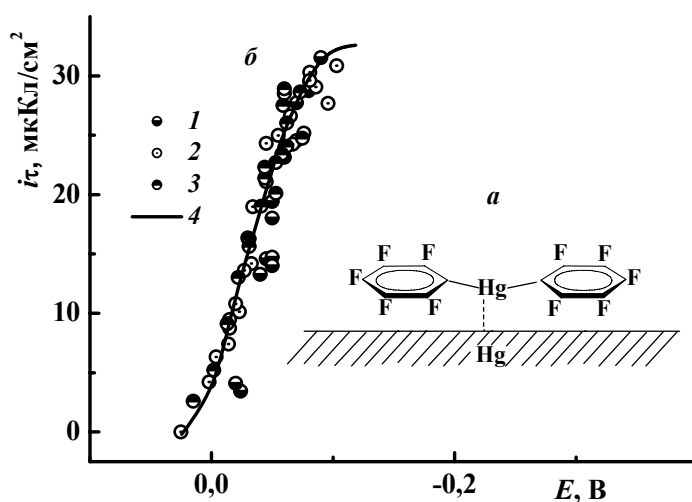


Рис. 1. Схематическое изображение адсорбции ПФДР на Hg-электроде (а) и зависимость ее анодной десорбции от потенциала (б) для разных серий экспериментов (1-3); 4 - расчет по формуле (1) для $B = 2.7 \times 10^5$ л/Моль, $a = 1.82 \cdot 10^{-5}$ М ПФДР. Фон - H_2O - 10% (об.) EtOH + 0.9 N NaOAc. 25°C.

плоской ориентации Hg-атомы в молекуле ПФДР могут взаимодействовать не между собой, а лишь с электродом (молекула-электрод, или "классические" парные взаимодействия молекул адсорбата, передающиеся через материал электрода). Известно, что если Hg-атом координационно ненасыщен, молекула R_2Hg способна образовать комплексы с разнообразными лигандами в объеме. При адсорбции ПФДР такой комплекс разрушается, а Hg-атом образует связь типа координационной с материалом электрода.

для других C_6F_5 -производных, где $a \sim 0$. Свойственные соединениям ароматического ряда π -взаимодействия при $E > E_{ТНЗ}$ для ПФДР маловероятны - большой отрицательный индукционный эффект из-за наличия F-атомов приводит к π -электронному истощению бензольных колец.

Вероятно, такая величина a для ПФДР связана с присутствием Hg-атома, который способен сильно изменить электрохимические свойства деполаризатора металлоорганического по сравнению с исходным органическим. При

Таким образом, в адсорбционном слое спектр слабых взаимодействий, видимо, более широк, чем принято считать, и величину a определяют взаимодействия с электродом, что можно трактовать как образование одного из видов координационной связи.

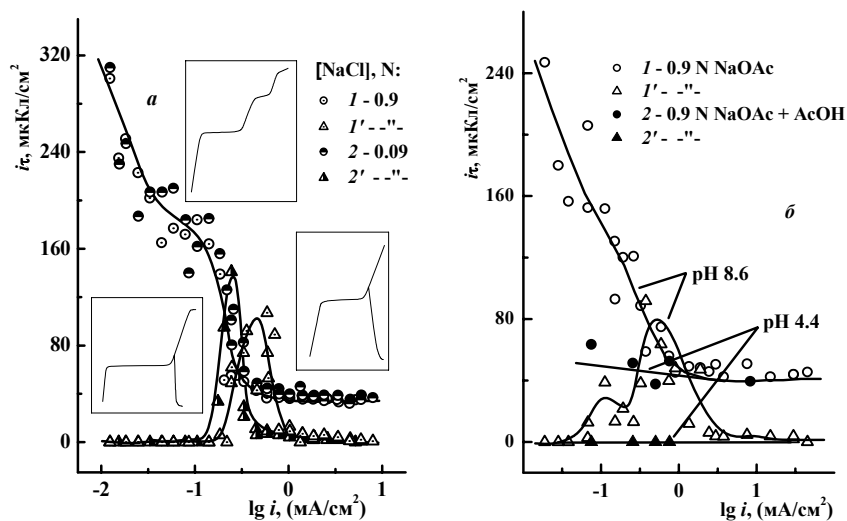


Рис. 2. Зависимость длин задержек 1 (1-2) и 2 (1'-2') от плотности тока. 5×10^{-5} М ПФМБ. Фон - H_2O - 10% (об.) EtOH + NaCl (а) и NaOAc или буфер Уольполя (б). $E_{\text{н}} = -0.2$ В. 25°C . На врезках даны кривые заряжения, характерные для данных диапазонов тока.

Чтобы выяснить природу взаимодействий, следует сравнить свойства ПФДР, синтезированной химически и электрохимически -

одноэлектронным восстановлением соли RnHgX , в данном случае $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$. Известно, что $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$, как и большинство солей RnHgX (в том числе и $n\text{-PrHgOAc}$, см. ниже), восстанавливается на Hg -электроде в две стадии (1д) и (2 или 4) Схемы, отвечающие переносу одного электрона на активную группу, которым соответствуют две полярографические волны: $E_{1/2}^{(1)} = -0.02$ В; $E_{1/2}^{(2)} = -0.31$ В. На плато волны 1 (т.е. при $E_{1/2}^{(1)} > E_{\text{н}} > E_{1/2}^{(2)}$) в потенциостатическом режиме образуется ПФДР, стадия (ба), и вследствие малой растворимости накапливается у электрода в виде конденсированной фазы. При гальваностатическом ЭВ на кривой заряжения имелась одна задержка, две или более (см. врезки на рис. 2а), в зависимости от условий эксперимента (c_0 , плотность тока i , длительность потенциостатирования $t_{\text{п}}$). Причины расщепления задержек (которое для других РОС в аналогичных условиях может и не наблюдаться) ранее не были известны.

При достаточно малых i на кривой заряжения $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$ всегда имеется лишь задержка 1 большой длины ($i\tau_1$), на ней совместно восстанавливаются вещество монослоя и приэлектродной фазы. С повышением i задержка 1 сокращается, а при более отрицательных потенциалах E появляется задержка 2. Ее длина ($i\tau_2$) растет вместе с током, проходит через максимум и падает до нуля. Задержка 1 в этой области i уменьшается примерно до величин, соответствующих монослойному заполнению (рис. 2). На анодных ветвях кривых заряжения с реверсом

тока задержки окисления отсутствуют (рис. 2а), что указывает на необратимость восстановления.

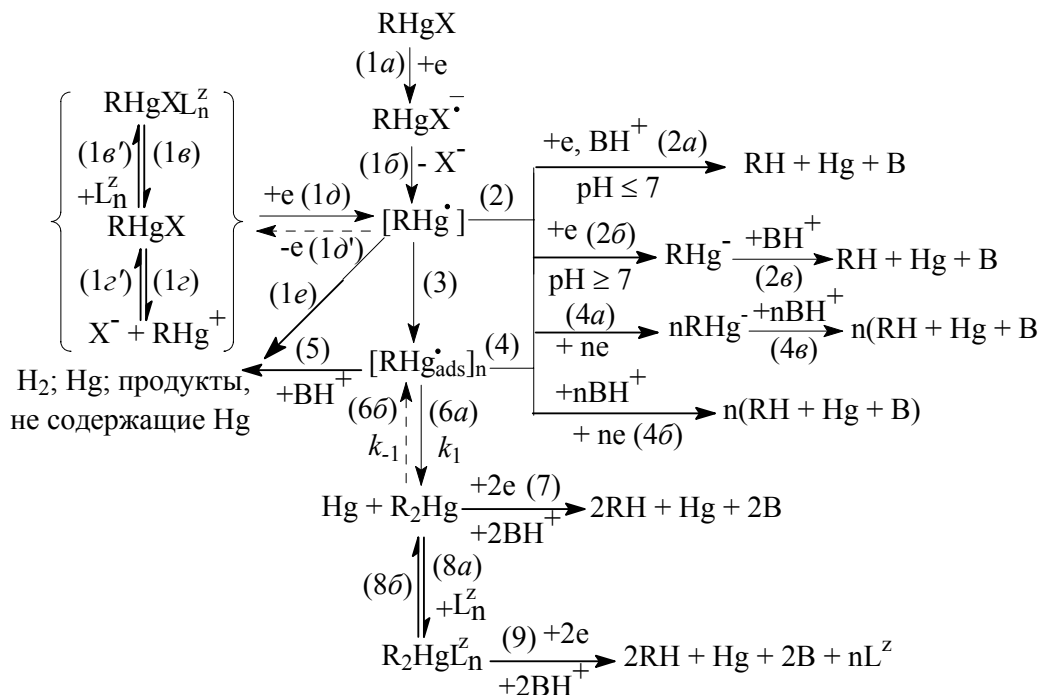


Схема. Электродные реакции ртутьорганических соединений на Hg-электроде.

В ходе электросинтеза ПФДР длины задержек 1 и 2 при соответствующих

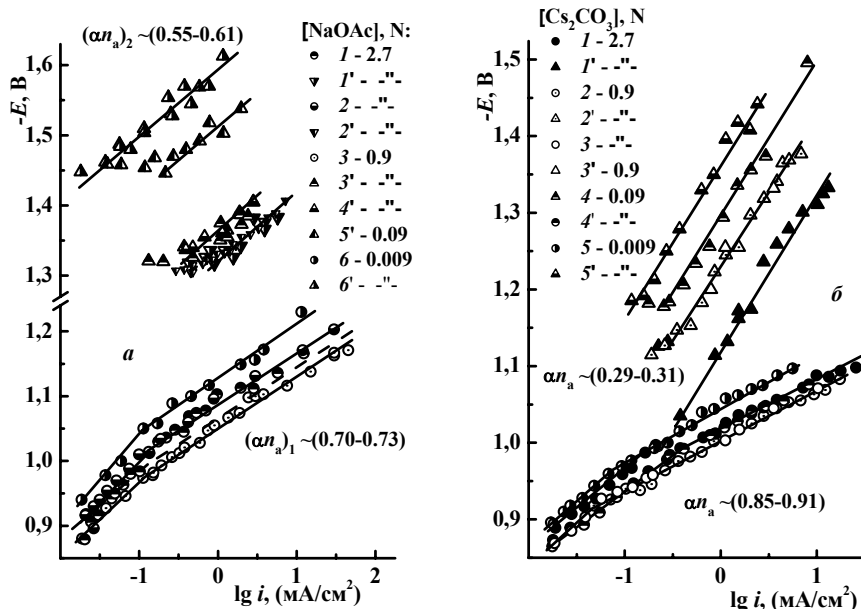


Рис. 3. Тафельские зависимости ЭВ ПФДР, электросинтезированной из 5×10^{-5} М ПФМБ. ТЗ1: а - 1-6, б - 1'-5'. ТЗ2: а - 1'-6', б - 1'-5'. Фон - 10% EtOH - H₂O + NaOAc (а) и Cs₂CO₃ (б). Наклоны $(\alpha n_a)_1$ относятся к области $i \geq 0.1$ мА/см². $E_H = -0.2$ В. 20 (а) и 25°С (б). Пунктир на рис. 3а – ТЗ химически синтезированной ПФДР (10^{-5} М; 0.9 N NaOAc или Na₂SO₄).

токах непрерывно, хотя и немонотонно возрастают, но их потенциалы E_1 и E_2 почти не зависят от $i\tau$ и c_0 . Дифференциальная емкость электрода C_d при $\theta \rightarrow 1$, $E > E_1$ и в интервале $E_1 > E > E_2$ на фоне Na-солей отвечает полному заполнению монослоя ($7-9$ мкФ/см²) и в этих условиях тоже не меняется. Омические потери тоже не зависят от $i\tau_1$ и $i\tau_2$, оставаясь таки-

ми же, как в растворе фона. Отсюда следует, что при потенциостатическом электролизе на электроде накапливается не более монослоя ПФДР; приэлектродная фаза представляет собой не плотно-кристаллическую структуру и не полислои, имеющий толщину адсорбционного монослоя, а приэлектродную суспензию.

Потенциалы тафельских зависимостей (ТЗ) и их наклоны αn_a (± 0.04) для ПФДР, синтезированной химически (0.78) и электрохимически для задержки 1 (ТЗ1; $(\alpha n_a)_1 \sim 0.52—0.96$ для разных условий эксперимента) примерно отвечают единственной задержке в растворах ПФДР. Скорость ЭВ синтезированной химически ПФДР почти не зависит от природы электролита (К- и NaOAc, KBr, Na₂SO₄, Cs₂SO₄), тогда как наклон ТЗ1 $(\alpha n_a)_1$ увеличивается в ряду: NaCl, Na₃PO₄ (0.6) < Na₂SO₄ (0.7) < NaOAc, KBr (0.7) < Cs₂SO₄, Cs₂CO₃ (0.9) (Табл.). Этот участок фактически совпадает с ТЗ в растворах ПФДР (рис. 3а). Наклон ТЗ2 $(\alpha n_a)_2$ меняется еще сильнее – он увеличивается в ряду: Cs₂SO₄, Cs₂CO₃ (0.2—0.3) < Na₂SO₄ (0.4) < NaCl (0.5) < NaOAc (0.6—0.7), Табл.

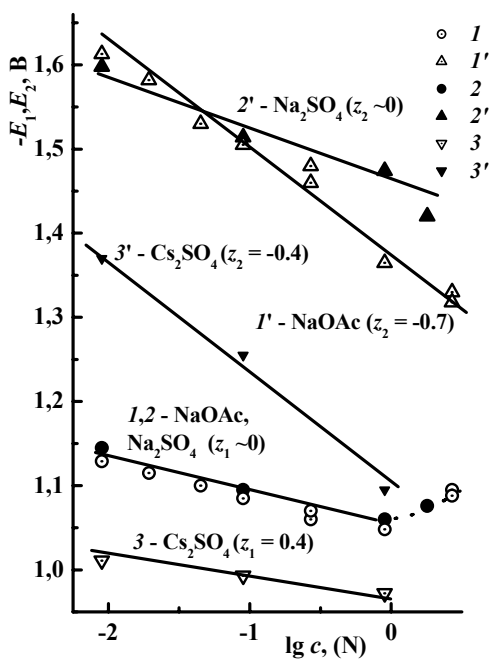


Рис. 4. $E_1, E_2, \lg c$ -зависимости для задержек 1 (1-3) и 2 (1'-3'), полученные сечением тафельских зависимостей ЭВ ПФДР, электросинтезированной из 5×10^{-5} М ПФМБ, при $i=1$ мА/см².

При понижении концентрации электролита фона ТЗ1 и ТЗ2 смещаются к более отрицательным потенциалам, причем $(\partial E_1 / \partial \lg c)_i \cong 0.04 \div 0.06$ В (в растворах NaOAc и Na₂SO₄ экспериментальные точки практически совпали), а $(\partial E_2 / \partial \lg c)_i \geq 0.06 \div 0.25$ В (рис. 4), в соответствии с уравнением замедленного разряда для необратимого ЭВ незаряженной ($z_1=0$) и отрицательно заряженной ($z_2 < 0$) реагирующих частиц. Заряд z определяли по известной формуле:

$$z = \alpha n_a \left(1 - \frac{\Delta E_p}{k \Delta \lg c} \right),$$

где $k \Delta \lg c = \Delta \Psi'$ - изменение Ψ' -потенциала k с концентрацией электролита c , E_p – потенциал реакции (E_1 или E_2) при $i = \text{const}$.

На задержке 2 в большинстве случаев восстанавливается отрицательно заряженная частица (Табл.). Измеряемое значение z_2 зависит от природы электролита фона, в первую очередь аниона. При $E=E_2$ отрицательный заряд электрода велик, анионы практически не адсорбиру-

ются и могут повлиять на скорость электродной реакции на задержке 2, лишь входя в состав реакционного комплекса. Таким образом, на этих задержках восстанавливаются деполаризаторы разной химической природы. На это указывают прежде всего значительные различия потенциалов E_1 и E_2 , а также коэффициентов переноса $(\alpha n_a)_1$ и $(\alpha n_a)_2$.

На задержке 2, вероятно, восстанавливается комплекс типа $[(C_6F_5)_2Hg] \times L^{z_2}$. Одним из лигандов L в нем является анион фона, если $z_2 < 0$, как, например, в растворах NaOAc ($z_2 \sim -0.7$). Но на фоне Na_2SO_4 $z_2 \sim 0$. Следовательно, OAc⁻-анион входит, а SO_4^{2-} -анион не входит в состав реакционного комплекса. Различие между ними не удивительно: соединения R_2Hg с координационным числом 3, в том числе и ПФДР, более склонны к координации с монодентатными лигандами, а сульфат-анион является лигандом бидентатным и гораздо более слабым координирующим агентом. Однако уже само наличие 2-й задержки в растворах Na_2SO_4 показывает, что незаряженная частица - это тоже скорее всего комплекс ПФДР, но с растворителем (водой или этанолом).

Таблица. Измеряемые в эксперименте значения зарядов частиц z_2 , реагирующих на задержке 2, коэффициентов переноса $(\alpha n_a)_1$ и $(\alpha n_a)_2$ и кинетических токов i_k в электролитах различной природы и концентрации. 5×10^{-5} М ПФМБ; $t_n = 2$ мин; $25 \pm 0.5^\circ C$.

Природа и концентрация фона, N	$\alpha n_a \pm 0.04$		$-z_2$	i_k , мА/см ²	$lg i_k$, (мА/см ²)
	$(\alpha n_a)_1$	$(\alpha n_a)_2$			
NaOAc*: 0.009	0.70	0.61		0.037	-1.43
0.09	0.72	0.55-0.61	0.70±	0.094-0.132	-(0.88-1.03)
0.9	0.73	0.57	0.06	0.127-0.144	-(0.84-0.90)
2.7	0.72	0.59		0.25	-0.6
Na_2SO_4 : 0.009	0.53	0.41		0.086	-1.07
0.09	0.65-0.69	0.41	0	0.108	-0.97
0.9	0.61	0.42		0.108	-0.97
1.8	0.66	0.42		0.129	-0.89
NaCl: 0.09	0.64	0.49	0.26±	0.111-0.139	-(0.95-0.86)
0.9	0.64	0.49	0.04	0.148-0.186	-(0.73-0.93)
Cs_2SO_4 : 0.009	0.91	0.21	0.35±	0.059	-1.23
0.09	0.84	0.28	0.06	0.096	-1.02
0.9	0.89	0.21		0.406-0.438	-(0.36-0.39)
Cs_2CO_3 : 0.009	0.84	0.29	0.21±	0.065	-1.19
0.09	0.91	0.29	0.06	0.09	-1.05
0.9	0.89	0.31		0.406-0.438	-(0.36-0.39)
2.7	0.91	0.29		0.183-0.532	-(0.27-0.74)

* $20 \pm 0.5^\circ C$.

В растворах Cs_2SO_4 $z_2 \sim -0.35$, что указывает на участие аниона в формировании комплекса. Большие различия в ТЗ на фоне солей Na с одной стороны и Cs-, K-, Et_4N -катионов – с другой, видимо, связаны с их специфической адсорбцией при $E < E_{\text{ТНЗ}}$ (т.е. с эффектами двойного слоя) и, как следствие – с изменением поверхностных свойств электросинтезированной ПФДР. Скорость ЭВ (E_1) возрастает в ряду: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Et}_4\text{N}^+$, а значительное ускорение реакции 2 (увеличение E_2) указывает на локализацию переходного состояния вблизи адсорбированного катиона M^+ (Cs^+ , K^+ , Et_4N^+) и разряд деполяризатора через катионные мостики («катионный катализ») или ионные пары $\{\text{M}^+ - [\text{R}_2\text{HgX}]^-\}$.

Хотя максимальное значение $|z_2|$ и близко к 1 (растворы NaOAc), в целом полученные величины $|z_2|$ заметно меньше единицы. Согласно модели Фрумкина-Петрия, дробные z_2 могут свидетельствовать о восстановлении смеси разнолигандных комплексов – незаряженных, одно- (в NaOAc, NaCl) и двухзарядных (в Cs_2SO_4 , Cs_2CO_3). Вероятно, на существование разнолигандных комплексов указывает и появление дополнительных задержек в растворах солей Na. В присутствии солей Cs они не наблюдаются. Это, видимо, означает, что Cs^+ -ион катализирует межлигандный обмен в комплексах ПФДР.

Таким образом, за пределами монослоя ПФДР существует в форме комплекса, восстановлению которого предшествуют ряд стадий, протекающих без переноса заряда. Когда плотность поляризующего тока превысит величину предельного кинетического тока i_k по одной из них ($i > i_k$), длина задержки 1 сокращается до монослойной. Это позволяет применить для описания системы концепцию кинетического реакционного слоя Брдички-Визнера (рис. 5). Участки $i\tau_1, i$ -зависимостей, приходящиеся на токи существования двух задержек (т.е. где выполняется условие $i > i_k$) линейризуются в координатах $i\tau_1 - \tau_1$, по наклону которых можно определить i_k (Табл.). Таким образом, появление задержки 2 связано с замедленностью диссоциации комплекса, а величина i_k имеет физический смысл предельного кинетического тока данной стадии. Увеличение i_k с концентрацией электролита вероятно означает, что диссоциации анионных комплексов происходит в поверхностном слое, на ее скорость влияет потенциал электрода. В растворах Na_2SO_4 , где $z_2=0$, такой эффект отсутствует.

Величину i_k следует считать мерой относительной стабильности комплекса: чем меньше i_k (при эквивалентной концентрации лиганда), тем комплекс прочнее. Несколько прочнее комплексы образует ацетат-ион, а более лабильные – сульфат и карбонат (Табл.).

Если сокращение задержки 1 с ростом i в области токов появления задержки 2 имеет в основном кинетическую природу, то при $i < i_k$ зависимость $i\tau_1, i$ час-

точно линеаризуется в координатах Санда $i\tau^{1/2}, i$. Этот факт, как и промежуточное между 0.5 и 1 значение критерия Семерано (~ 0.75) указывает на совместное ЭВ адсорбированных заранее и диффундирующих в ходе импульса тока молекул деполяризатора (схема "адсорбат потом"). Причем это диффузия не из объема (величина c_0 слишком мала для ее проявления, $< 10^{-4}$ М), а из приэлектродной фазы.

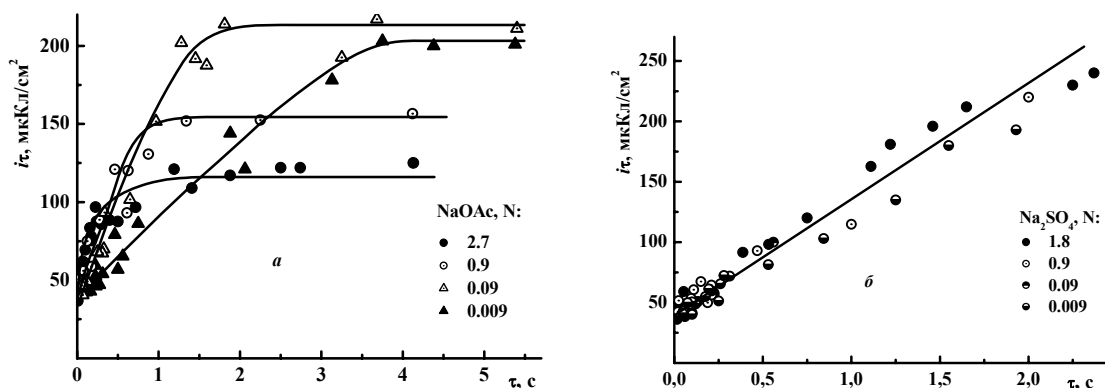


Рис. 5. $i\tau, \tau$ -зависимости для задержки 1, полученные в 5×10^{-5} М ПФМБ на фоне солей NaOAc (а) и Na_2SO_4 (б) различных концентраций.

Допустив, что диффузия из приэлектродной суспензии и объема раствора подчиняются близким закономерностям, для вычитания адсорбционной составляющей применяли соотношения схемы «адсорбат потом», в результате первый участок $i\tau_1, i$ -зависимостей становится горизонтальным. После этого на основе теоретической модели, предложенной В. Филиновским для гальваностатического разряда суспензии, оценивали ее плотность, усредненную по координате. Увеличение c_0 и длительности электролиза $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$ приводит к росту плотности до 0.01—0.1 М (электролиз насыщенного раствора ПФМБ).

Однако расширения области токов существования задержки 2 при этом не происходит: по-видимому, ее исчезновение при больших i связано не с диффузионными ограничениями. Для ответа на этот вопрос электрод потенциостатировали в растворе ПФДР при $E \sim E_m = -0.4$ В до установления адсорбционного равновесия, затем E скачком смещали к +0.1 В, где ПФДР десорбируется с электрода и задавали катодные импульсы тока разной плотности. С ростом i задержка ЭВ ПФДР сокращается, а затем и вообще исчезает, если время прохождения импульса от +0.1 В к $E_p \geq 10^{-3}—10^{-4}$ с, что соответствует $i \sim (3.7—4.4)$ мА/см² - току исчезновения задержки 2 в растворах $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$. Таким образом, в этом случае скорость адсорбции ПФДР является лимитирующей стадией.

Приэлектродная суспензия может существовать лишь при $\text{pH} \geq 6—8$. Даже в слабых кислотах ($3 < \text{pH} < 6$) при небольших добавках кислот (НОАс, НСl,

H₂SO₄) задержка 2 исчезает (рис. 2б), а длина задержки 1 уменьшается практически до монослойных значений и перестает зависеть от i и от $t_{\text{п}}$.

Похожее влияние оказывают добавки кислоты и на электрохимическое поведение БФАР. Это соединение может восстанавливаться на Hg-электроде в двух формах: в виде R₂Hg - примерно при тех же E , что и ПФДР (задержка 2, большие i), либо, с предшествующим переходом в «органическую каломель» в монослое (стадия (6б) Схемы) – вблизи ТНЗ (задержка 1, малые i). В буферном растворе с рН 4.4–5.5 задержка 1, соответствующая ЭВ [R_{Hg_{ads}]_n, исчезает, а 2-я почти не меняется. Этот эффект не связан с протолизом самих соединений R₂Hg, поскольку после нейтрализации растворов (и ПФМБ, и БФАР) исходная картина полностью восстанавливается, а электрохимические свойства синтезированной химически ПФДР не зависят от рН в том же интервале (4.4—9.2). Известно, что протолиз таких соединений протекает лишь при длительном воздействии достаточно жестких условий (повышенные температуры, сильноокислые рН, добавки сильных нуклеофилов). Сами нуклеофилы (например, КВг) оказывают похожее действие, с той разницей, что оно зависит от времени и является необратимым. На фоне КВг (0.1—1 N) задержка 2 в растворах ПФМБ исчезала вскоре после начала эксперимента. Длина задержки 1 медленно сокращались во времени, но при малых i все же несколько превышала монослойные значения.}

Однако добавки таких же количеств АсОН в (2—40)×10⁻⁴ М растворы *n*-PrHgOAc не оказали заметного влияния на окисление [R_{Hg_{ads}]_n. Все это означает, что в слабоокислых средах идет кислотнo-катализируемый протолиз арилсодержащих ртутьорганических интермедиатов ЭВ РОС (например, «органической каломели»). По-видимому, полного исчезновения задержек не наблюдается потому, что стабилизация взаимодействиями в монослое может замедлить кислотную деструкцию [R_{Hg_{ads}]_n. Содержащая алкильные группы «органическая каломель» очевидно является более устойчивой, и для нее такой протолиз не характерен.}}

Гетерогенное химическое равновесие R₂Hg + Hg ↔ [R_{Hg_{ads}]_n}

Электровосстановление *n*-пропилмеркурацетата протекает по общей схеме электродных реакций R_{HgX} - в две одноэлектронные стадии. Им отвечают две задержки на хронопотенциограмме (рис. 6): при высоких плотностях тока ($i \geq 1$ mA/cm²) на задержке 1 образуется радикал R_{Hg}[•], затем он превращается (димеризуется) в «органическую каломель» [R_{Hg_{ads}]_n, которая восстанавливается на задержке 2 (стадии (1δ), (3) и (4) Схемы; реакции на рис. 6).}

При реверсировании тока после задержки 1 «органическая каломель» окисляется на анодной задержке 4 по реакции (1d'). При $i \leq 1 \text{ mA/cm}^2$ между задержками 1 и 2 появляется третья. Она связана с катодной десорбцией электрохимически неактивной ди(*n*-пропил)ртути $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$ (рис. 6б), образующейся на стадии (6a) Схемы. Если реверс выполнен между задержками 2 и 3, то при $E \sim E_3 \sim -1.1 \text{ В}$ появляется симметричная анодная задержка 3' адсорбции $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$, а около 0 В - задержка 5 ее десорбции; сохраняется и задержка 4, рис. 6б. Потенциалы E_3, E_3' почти не зависят от i . Установив начальный потенциал E_H между задержками 1 и 3 ($E_3 < E_H < E_1$), на катодной ветви хронопотенциограммы при всех токах можно наблюдать задержки 3 и 2, а на анодной - 4 и 5, рис. 6в. Форма кривых рис. 6 в целом характерна для солей AlkylHgX , а идентификация задержек была

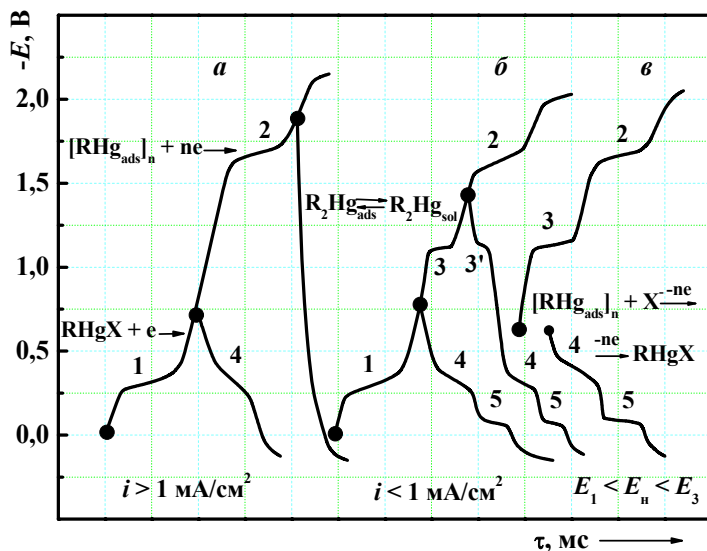


Рис. 6. Кривые заряжения Hg-электрода в 10^{-4} М растворе $n\text{-PrHgOAc}$; *a* – высокие, *б* – низкие плотности тока, *в* - $E_1 < E_H < E_3$. $E_H = 0.0 \text{ В}$ (*a, б*) и -0.6 В (*в*).

ТЗ4 совпадают при экстраполяции лишь если $i \geq 10^3 \text{ mA/cm}^2$. Это означает: окисление $[n\text{-PrHg}_{\text{ads}}]_n$ не регенерирует исходную соль.

На полную необратимость стадии (4) указывают поляризационные характеристики задержки 2: $(\partial E_2 / \partial \lg i) \sim 0.15 \text{ В}$; $\alpha n_a \sim 0.4$ (рис. 8а) и отсутствие каких-либо задержек на анодной ветви реверса тока после нее (рис. 6а).

Для исследования кинетики взаимопревращений $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n \leftrightarrow \text{R}_2\text{Hg} + \text{Hg}$ были получены $i\tau, i$ -зависимости для задержек 1-5 в широком интервале токов и объемных концентраций $n\text{-PrHgOAc}$. Длина задержки 1 $i\tau_1$ (а при не слишком малых токах еще и $i\tau_2$) закономерно возрастает при понижении i вследствие

выполнена ранее. Для конкретных соединений могут существенно различаться поверхностная и электрохимическая активность компонентов системы, степень обратимости стадий.

ТЗ для прямой реакции (1d) характерна для обратимых процессов, т.к. E_1 не зависит от i и c_0 , но у ТЗ для задержки 4 такая зависимость наблюдается, хотя наклон - $(\partial E_4 / \partial \lg i)_{E_H} \leq 0.03 \text{ В}$ - слишком мал для строгой необратимости, а ТЗ1 и

диффузии $RHgX$ из объема в ходе съемки кривой заряжения (рис. 7). В результате экстраполяции эти зависимости сходятся к одному пределу (4—5 мкКл/см²), практически постоянному в интервале c_0 10^{-5} — 8×10^{-3} М, что свидетельствует об одинаковом расходе электронов на электроактивную группу. Зависимости хорошо линейаризуются в координатах Санда и схемы «адсорбат потом», что позволило определить коэффициент диффузии n -PrHgOAc: $D_0 = (6.5 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ см²/с.

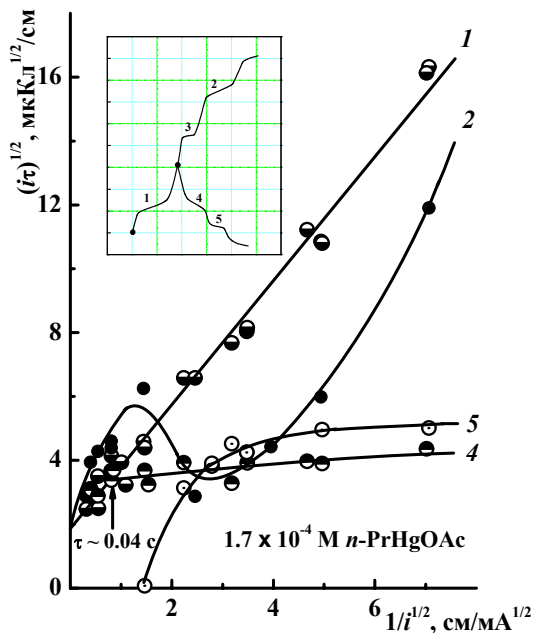


Рис. 7. $(i\tau_2)^{1/2}, 1/i^{1/2}$ -Зависимости для задержек 1, 2, 4 и 5 (цифры у кривых). Фон - H_2O - 10% (об.) MeOH + 0.9 N NaOAc. 25°C, $E_H=0.00$ В, потенциал реверса -0.6 В. На врезке представлена схема эксперимента.

зависимости появляется излом, а на хронопотенциограмме - задержка 5 (рис. 7). Длина последней ($i\tau_5$) возрастает - до ~ 15 мкКл/см² при уменьшении тока и далее от i практически не зависит, как и $i\tau_4$. Минимальная длительность перехода $[RHg_{ads}]_n$ в R_2Hg (от начала задержки 1 до конца задержки 4 при $i=i^*$) представляет собой характерное время жизни «органической каломели» $[n-PrHg_{ads}]_n$ τ_1 : ~ 0.04 с. При $c_0 \geq (2-4) \times 10^{-4}$ М величина τ_1 растет - вероятно, из-за наличия диффузионной составляющей. Таким образом, истинными являются лишь значения τ_1 , полученные при $c_0 \leq 2 \times 10^{-4}$ М, и по этой причине имеющиеся литературные данные, не удовлетворяющие этому условию, нуждаются в пересмотре.

С понижением i (но до появления максимума на $(i\tau_2, 1/i)^{1/2}$ -зависимости, рис. 7) длины задержек 1 и 2 возрастают, при $i \sim i^* \sim (0.1-0.2)$ мА/см² ($c_0 \leq (1-2) \times 10^{-4}$ М) $i\tau_2, 1/i^{1/2}$ -зависимость проходит через максимум и минимум, а на хронопотенциограмме появляется задержка 3. Очевидно, все это указывает на проявление реакций (6): непрерывно уменьшая ток, мы достигаем скорости стадии (6a) $i^* \sim k_{-1}$ и наряду с ЭВ «органической каломели» начинает проявляться ее разложение; в результате сокращается задержка 2. При больших i разложение «органической каломели» не наблюдается.

При реверсировании тока между задержками 1 и 2 (рис. 6а, б) и понижении анодного тока до $i=i^*$ зависимости $i\tau_1$ - и $i\tau_4, i$ перестают совпадать, на $i\tau_4, i$ -

С целью проверки гипотезы о возможности образования РОС при адсорбции на Hg-электроде алкильных и хлоралкильных радикалов было исследовано электрохимическое поведение *n*-пропильного (*n*-Pr[•]) и хлорметильного (CH₂Cl[•]) радикалов, генерированных в результате фотоэмиссионного захвата гидратированного электрона акцептором (*n*-PrCl и CH₂Cl₂). Было показано, что восстановление *n*-Pr[•] протекает в значительно более отрицательной области *E*, чем «органической каломели» [*n*-PrHg_{ads}]_n, а окисление не наблюдается при *E* < +0.1 В. С другой стороны, на стеклоуглероде и Hg различия тафельских зависимостей ЭВ CH₂Cl[•] Δ*E* < 0.1 В (рис. 8б). Таким образом, при адсорбции радикалов этих классов РОС не образуются.

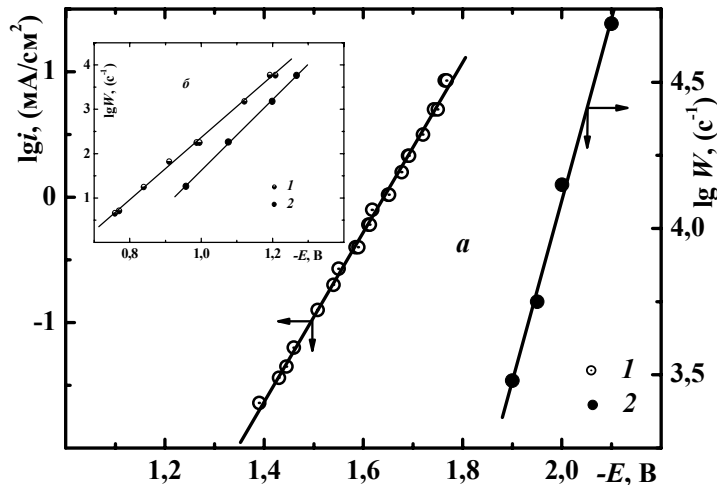


Рис. 8. Тафельские $\lg i, E$ - (*1a*) и $\lg W, E$ -зависимости (*2a, 1б, 2б*) для ЭВ [*n*-PrHg_{ads}]_n на задержке 2 (*1a*), *n*-Pr[•] (*2a*) и [•]CH₂Cl (*1б, 2б*). *1a*: 4.5×10^4 М ПМА. Фон – H₂O - MeOH (10% об.) + 1 N KOAc. $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $t_{\text{H}} = 30$ с, $E_{\text{H}} = -0.00$ В. *2a*: 0.05 М *n*-PrCl. *1б, 2б*: 0.06 М CH₂Cl₂. Фон - 0.5 N KCl, pH 6.5. *1-2a, 1б* – Hg; *2б* – стеклоуглерод.

реакции (*6a*) - из R₂Hg. Устанавливается гетерогенное химическое равновесие (*6*): [RHg_{ads}]_n необратимо разлагается в объеме, но находится в равновесии с R₂Hg в адсорбционном слое. Для малых концентраций RHgX, когда скорость распада [RHg_{ads}]_n в объеме пренебрежимо мала, равновесие в адсорбционном слое описывается на основе модели кинетического слоя простой формулой:

$$i = -k_1 \Gamma_1 + k_{-1} \Gamma_{-1}, \quad (2)$$

где *i* - ток в потенциостатическом режиме, *k*₁ - константа скорости образования «органической каломели» из R₂Hg в адсорбционном слое, а *k*₋₁ - ее разложения; Γ_1 и Γ_{-1} - величины адсорбции *n*-Pr₂Hg и [*n*-PrHg_{ads}]_n соответственно. Γ_{-1} определяли аналогично Γ_{RHgX} - экстраполяцией длин фарадеевских задержек ($i\tau_4$ и $i\tau_2$) на бесконечно большую плотность тока, а Γ_1 оценивали по длине емкостной задержки 5 десорбции *n*-Pr₂Hg с использованием модели двух параллельных кон-

денции (*1б, д*), (3) Схемы, и по реакции (*6a*) - из R₂Hg. Устанавливается гетерогенное химическое равновесие (*6*): [RHg_{ads}]_n необратимо разлагается в объеме, но находится в равновесии с R₂Hg в адсорбционном слое. Для малых концентраций RHgX, когда скорость распада [RHg_{ads}]_n в объеме пренебрежимо мала, равновесие в адсорбционном слое описывается на основе модели кинетического слоя простой формулой:

Это означает - «органическая каломель» может образоваться лишь непосредственно из RHgX, стадии (*1б, д*), (3) Схемы, и по реакции (*6a*) - из R₂Hg. Устанавливается гетерогенное химическое равновесие (*6*): [RHg_{ads}]_n необратимо разлагается в объеме, но находится в равновесии с R₂Hg в адсорбционном слое. Для малых концентраций RHgX, когда скорость распада [RHg_{ads}]_n в объеме пренебрежимо мала, равновесие в адсорбционном слое описывается на основе модели кинетического слоя простой формулой:

денсаторов Фрумкина. Предельная величина $i\tau_5$ (~ 15 мкКл/см²) примерно равна произведению депрессии емкости при адсорбции монослоя (C_0-C_1) на ее потенциал E_5 , отсчитанный от ТНЗ. С учетом площади, занимаемой при адсорбции молекулой $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$ ($\sim 50 \text{ \AA}^2$), это соответствует величине $\Gamma_\infty = 3.3 \times 10^{-10}$ моль/см², или 66 мкКл/см² в расчете на двухэлектронный фарадеевский процесс. То же значение Γ_∞ использовали и для «органической каломели». Чтобы оценить величину Γ_1 при больших c_0 , исходили из предположения, что в растворах, насыщенных R_2Hg (при $c_0 > 2 \times 10^{-5}$ М, где образуется эмульсия $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$), $\Sigma\theta_i \rightarrow 1$ вблизи ТНЗ, т.е. $(\Gamma_1 + \Gamma_{-1}) \cong \Gamma_\infty$, а степень заполнения молекулами $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$ $\theta_1 = \Gamma_1/\Gamma_{-1}$ или $(i\tau_5)_\theta / (i\tau_5)_{\theta=1}$.

Кинетику накопления R_2Hg и $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ на электроде при $E_1 < E_n < E_3$, где их адсорбция максимальна и протекают реакции (1), (6) отражают Γ, t_n -кривые (рис. 9). Если $c_0 \geq 6 \times 10^{-5}$ М, на их начальных участках адсорбция $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$ при повыше-

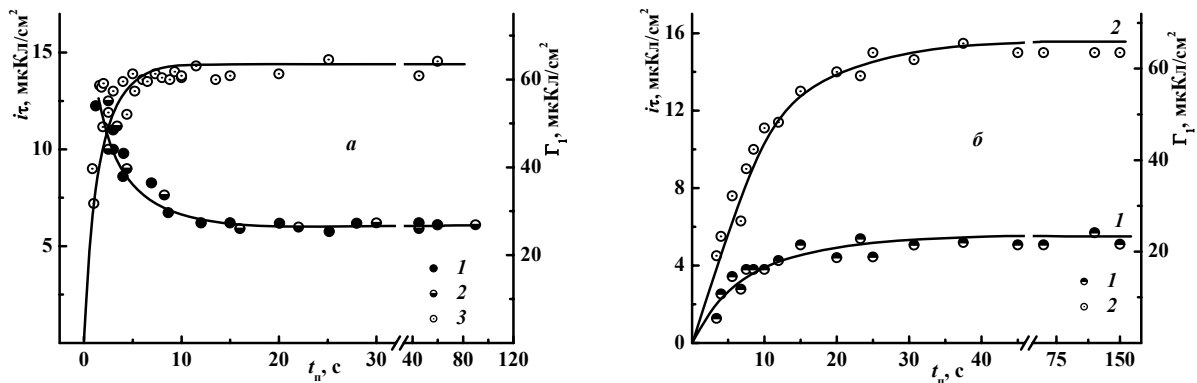


Рис. 9. Γ, t_n -кривые для задержек 4 (1-2а, 1б) и 5 (3а, 2б). 8- (а) и 2.2×10^{-5} М (б) $n\text{-PrHgOAc}$. На левой оси ординат - величины Γ_{-1} ($i\tau_4$) и $i\tau_5$; на правой - значения $i\tau_5$ пересчитаны в единицы адсорбции $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$ Γ_1 . Фон - H_2O -10% (об.) MeOH + 1 N Na - (а) или KOAc (б). $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $E_n = -0.6$ В. i , mA/cm^2 . а: 1 (1), 10 (2) и 0.88 (3); б - 10.

нии t_n растет, а $[n\text{-PrHg}_{\text{ads}}]_n$, наоборот, падает. В интервале c_0 от 6.1×10^{-5} до 7.3×10^{-3} М адсорбция $[n\text{-PrHg}_{\text{ads}}]_n$ достигает стационарных значений примерно за одно и то же время - 4-6 с, емкость электрода снижается до монослойной - 7—10 мкФ/см², а $\Sigma\theta_i \approx 1$. Поскольку для других РОС при $c_0 \geq 5 \times 10^{-5}$ М адсорбционное равновесие достигается практически мгновенно ($t < 2-3$ с), можно полагать, что время установления стационарного состояния определяет не скорость диффузии $n\text{-PrHgOAc}$, а превращения внутри приэлектродного и адсорбционного слоев: скорее всего, кинетика перехода "органической каломели" в $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$.

Но при малых объемных концентрациях $n\text{-PrHgOAc}$ $\Gamma_{-1}, \Gamma_1, t_n$ -кривые имеют традиционный вид (рис. 9б): адсорбция и $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$, и $[n\text{-PrHg}_{\text{ads}}]_n$ увеличивается во

времени и выходит на предел. Пока времена $t_{п}$ малы, $\Sigma\theta_i < 1$. При $c_0 \geq 10^{-4}$ М на I, t -кривых наблюдались осцилляции, вероятно, связанные с тангенциальными движениями поверхности электрода. Токи i_d , рассчитанные по формуле для нестационарной диффузии к неподвижной сфере в потенциостатическом режиме при $t \rightarrow \infty$ оказываются существенно ниже экспериментальных, которые увеличиваются с ростом c_0 даже несмотря на блокировку поверхности и выходят на стационарные значения значительно быстрее, чем предсказывает теория.

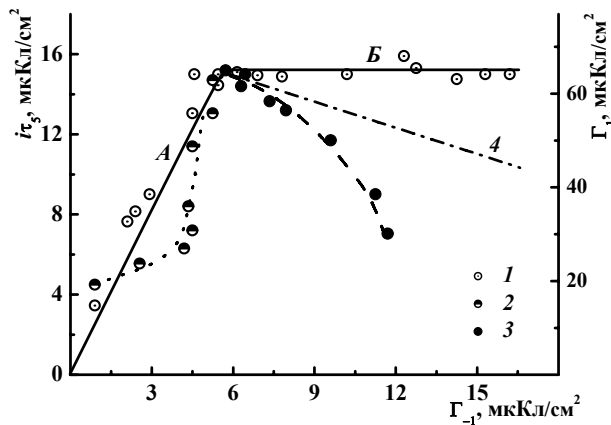


Рис. 10. Соотношение адсорбций ди(*n*-пропил)ртути и "органической каломели". Левая ось ординат - значения длины задержки $5(i\tau_5)$, правая - пересчет их в Γ_1 .

больших $t_{п}$ (кривая 1 рис. 10), либо при постоянном (но не слишком малом) c_0 , при соответствующем $t_{п}$, т.е. в нестационарных условиях (кривые 2, 3). Кривая 2 рис. 10 получена перестроением $\Gamma_1, \Gamma_{-1}, t_{п}$ -кривых рис. 9а в разбавленном растворе *n*-PrHgOAc (2.2×10^{-5} М). Она отражает изменение соотношения адсорбций Γ_1/Γ_{-1} во времени и очень приблизительно совпадает со стационарной кривой 1, особенно в той части, которая отвечает бóльшим стационарным адсорбциям и бóльшим $t_{п}$, т.е. меньшим токам. Кривая 3 рис. 10 - это нестационарная Γ_1/Γ_{-1} -зависимость рис. 9б в условиях существования приэлектродной эмульсии *n*-Pr₂Hg ($c_0 = 8 \times 10^{-5}$ М). Здесь ток больше и совпадение с кривой 1 наблюдается лишь в одной точке, соответствующей стационарному состоянию. Если бы стационарное состояние (6) Схемы не определял ток ЭВ *n*-PrHgOAc, кривые 1-3 рис. 10 (в т.ч. и Γ_1/Γ_{-1} -зависимости, которые при дальнейшем повышении c_0 смещаются вправо по полю рисунка), должны бы совпасть между собой. Но этого не наблюдается из-за влияния тока на этот процесс при $c \geq 2 \times 10^{-5}$ М.

На рис. 10 (кривая 1) представлена взаимосвязь между стационарными значениями адсорбции «органической каломели» и *n*-Pr₂Hg, полученными при различных c_0 . Пока эмульсии *n*-Pr₂Hg у электрода нет, адсорбция $[n\text{-PrHg}_{\text{ads}}]_n$ и *n*-Pr₂Hg линейно и монотонно увеличиваются с ростом c_0 и $\Sigma\theta_i$. Но если c_0 выше, увеличивается только Γ_{-1} .

Заданное значение Γ_{-1} можно получить либо в стационарных условиях, путем подбора c_0 при

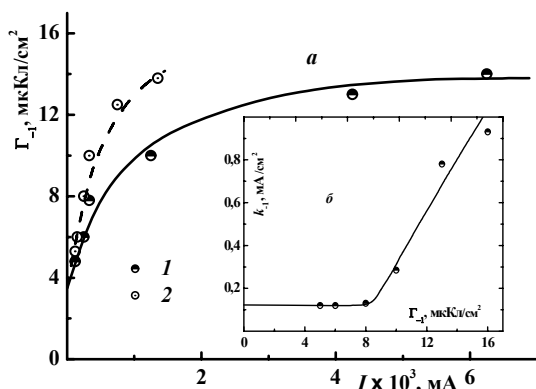


Рис. 11. Зависимость адсорбции «органической каломели» в стационарном состоянии от потенциостатического тока (а) и константы скорости ее распада от адсорбции (б). 1 – эксперимент, 2 - расчет для молекулярной диффузии.

1А отвечает формальному равновесию, т.е. не зависит от внешнего тока, а правая, почти горизонтальная 1Б - неравновесному состоянию, на которое он влияет.

Таким образом, для определения констант скоростей k_1 и k_{-1} прямой (6а) и обратной (6б) реакций Схемы в адсорбционном слое можно использовать лишь значения Γ_1 и Γ_{-1} , полученные при малых объемных концентрациях $n\text{-PrHgOAc}$, в совокупности со стационарными величинами тока i_d в потенциостатическом режиме. Для малых i (т.е. малых c_0 , пока $\Sigma\theta_i < 1$) зависимости адсорбции «органической каломели» Γ_{-1} от экспериментальных и расчетных величин тока линейны и близки между собой (рис. 11а), что означает отсутствие зависимости констант k_1 и k_{-1} от адсорбции. Оценка их величин по формуле (2) дала (эксперимент - расчет): $k_1 = 0.07\text{—}0.14 \text{ с}^{-1}$, $k_{-1} = 1.3\text{—}2.7 \text{ с}^{-1}$ ($K = k_1/k_{-1} = 0.03\text{—}0.11$), откуда следует, что даже в адсорбционном слое равновесие сильно смещено в сторону ди(n -пропил)ртути. Примерно та же величина K независимо получается из наклона кривой 1 рис. 10, что также свидетельствует о равновесном протекании реакции (6) при $\theta \ll 1$. Отклонение I, Γ_{-1} -зависимостей рис. 11а от прямой указывает на уменьшение K , т.е. на увеличение k_{-1} . Видимо, повышение Γ_{-1} (и c_{-1}) приводит к увеличению формальной константы скорости k_{-1} из-за роста скорости разложения «органической каломели» в слое адсорбционном (поверхностном), либо кинетическом (объемном). В целом же стационарное состояние реакции (6) на границе ртуть/раствор определяется скоростью образования «органической каломе-

Рассчитанная в предположении, что $(\Gamma_1 + \Gamma_{-1}) \cong \Gamma_\infty$ зависимость (кривая 4) отражает изменение соотношения Γ_1/Γ_{-1} в состоянии равновесия: адсорбция одного компонента ($[n\text{-PrHg}_{\text{ads}}]_n$) растет, другого ($n\text{-Pr}_2\text{Hg}$) - пропорционально падает, а $\Sigma\theta_i \rightarrow 1$. Следовательно, наряду с несовпадением $\Gamma_1, \Gamma_{-1}, t_p$ -кривых (кривая 3) с кривой 1, наблюдающаяся в этой же области концентраций практическая независимость величин Γ_1 от Γ_{-1} тоже указывает на наличие неравновесного состояния. В соответствии с этим выводом, кривая 1 рис. 10 состоит из двух участков: левая, восходящая ветвь

ли" $k_1\Gamma_1$ из $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$, скоростью обратной реакции $k_{-1}\Gamma_{-1}$, и скоростью реакций (1б, д), (3) Схемы, т.е. током.

Так как при больших заполнениях поверхности ди(*n*-пропил)ртутью и $[n\text{-PrHg}_{\text{ads}}]_n$ константа k_1 мала, основным источником «органической каломели» следует считать димеризацию радикалов RHg^\bullet , образующихся при одноэлектронном восстановлении RHgX , а не реакцию (6б) Схемы. После пика десорбции $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$ - в интервале между задержками 3 и 2 (рис. 6), где поверхностная концентрация $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$ очень мала, адсорбция «органической каломели» тоже мала ($\theta_{-1} \ll 0.1$) и не зависит ни от потенциала ($E_{\text{H}} = -(1.1—1.3)$ В), ни от c_0 ($1.3 \times 10^{-5}—4.4 \times 10^{-3}$ М). Поскольку при $c_0 > 2 \times 10^{-5}$ М раствор насыщен $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$, то не должны меняться как адсорбция $n\text{-Pr}_2\text{Hg}$ Γ_1 , так и скорость распада $[n\text{-PrHg}_{\text{ads}}]_n$ $k_{-1}\Gamma_{-1}$ и ее образования $k_1\Gamma_1$; по-видимому, и $k_1\Gamma_1$, и $k_{-1}\Gamma_{-1}$ по отдельности больше внешнего тока. Но ток должен быть примерно таким, как и в области максимальной адсорбции компонентов, где он сравним или превосходит $k_{-1}\Gamma_{-1}$. Таким образом, при высоких катодных потенциалах $\Sigma\theta_i \ll 1$, а ток не влияет на поверхностную концентрацию «органической каломели».

Влияние адсорбции на кинетику электродных реакций РОС

Для определения скорости переноса заряда на адсорбированное вещество в простейшем случае (когда дипольный скачок близок к нулю, а число адсорбционных мест не меняется в ходе этого процесса, как для ПФДР), обычно применяют уравнение Тафеля в виде:

$$i = k_a n F \Gamma_\infty \theta \exp\left[-\frac{\alpha n_a F}{RT} (E - \psi') - r\theta\right], \quad (3)$$

где параметр r характеризует взаимодействия в монослое; для этого случая $r = 2\alpha m(a_0 - a_{\text{OR}})$, где a_0 и a_{OR} – константы аттракционного взаимодействия исходное – исходное и исходное – конечное состояния. Поскольку для ПФДР $a_0 = 1.82$, $m = 1$, $\alpha = 0.78$; а в результате ЭВ образуется анион, который должен уходить в объем и сольватироваться, можно положить: $a_{\text{OR}} \cong 0$ и примерно оценить r как 2.85 ± 0.35 .

В серии рассчитанных по этой формуле $E_p, \lg\Gamma$ -кривых при изменении параметра r линейная зависимость во всем диапазоне θ соблюдается только если $r \sim 0$, а во всех остальных случаях ($r \neq 0$) линейность наблюдается лишь в достаточно узком интервале θ . При этом расчетный график для $r \sim 2.6$ практически совпадает с экспериментальными $E_p, \lg\Gamma_{\text{ПФДР}}$ -зависимостями при $i = \text{const}$ в растворах NaOAc различных концентраций после внесения поправки на Ψ' -эффект

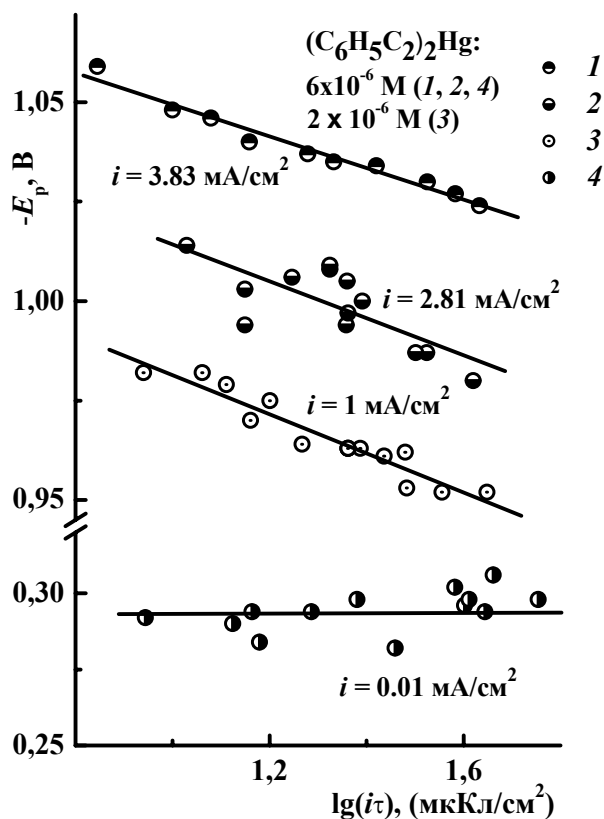


Рис. 12. $E_p, \lg i\tau$ -кривые для БФАР (1-3) и «органической каломели» (4). Фон - $H_2O - 10\%$

«органической каломель» - вблизи ТНЗ, где $\Psi' \sim 0$, то E_p фактически не зависит от Γ , что для ПФДР наблюдается только после внесения поправки на Ψ' -эффект. Как и в случае ПФДР, в монослое БФАР реагирует незаряженная частица, а скорость ЭВ почти не зависит от природы фона (≥ 1 N NaOAc, Na_2SO_4 , $NaClO_4$, Cs_2CO_3). Следовательно, незначительное увеличение (ЭВ ПФДР) либо практическое постоянство (ЭВ БФАР в форме «органической каломели») скорости реакции с ростом адсорбции обусловлено разнонаправленностью изменения множителей и $\exp(-r\theta)$ θ в формуле (3) и влиянием Γ на заряд электрода и, следовательно, на величину Ψ' -потенциала. Таким образом, в исследованном диапазоне поверхностных концентраций деполаризатора эффективный порядок реакций ЭВ ПФДР и БФАР близок к нулю.

в предположении, что внешняя плоскость Гельмгольца эквипотенциальна. Таким образом, разные способы оценки r дают близкий результат, и независимо демонстрируют, что аттракционные взаимодействия в монослое ПФДР значительны.

Похожая ситуация наблюдается и для другого вещества ряда R_2Hg - БФАР, тоже обладающего высокой поверхностной активностью. Зависимости $E_p, \lg \Gamma$ при $i = \text{const}$ (рис. 12) напоминают аналогичные для ПФДР, имеют примерно тот же наклон: $(\partial E_p / \partial \lg \Gamma)_i \cong 0.04 \div 0.05$ В. Однако если ЭВ этого соединения протекает с предшествующим переходом в «органическую

Основные выводы

1. Определены адсорбционные параметры перфтордифенилртути (константа адсорбционного равновесия B , аттракционная постоянная изотермы адсорбции Фрумкина a); впервые показано, что основной причиной аномально высокой для этого типа C_6F_5 -производных аттракционной постоянной является образование связи типа координационной через Hg-атом в молекуле R_2Hg с материалом электрода.
2. Обнаружено, что перфтордифенилртуть, синтезированная электрохимически из пентафторфенилмеркуробромида, в приэлектродном слое водно-этанольного раствора находится в форме суспензии и образует лабильные комплексы с анионом фонового электролита или растворителем, природа которых зависит как от аниона (OAc^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), так и от катиона (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Et_4N^+). Определены заряды, коэффициенты переноса и кинетические токи диссоциации комплексов. Показано, что в присутствии специфически адсорбирующихся катионов восстановление ускоряется в ряду: $Na^+ < K^+ < Cs^+ < Et_4N^+$ («катионный катализ»), а в монослое реагирует незаряженная частица.
3. Показано, что при одноэлектронном восстановлении *n*-пропилмеркурацетата на Hg-электроде образуется смесь ди(*n*-пропил)ртути и соответствующей "органической каломели", находящихся между собой в равновесии. Определены константы скоростей прямой и обратной реакции и впервые обнаружено, что формальная константа скорости превращения «органической каломели» в полное ртутьорганическое соединение R_2Hg возрастает по мере увеличения суммарной поверхностной концентрации компонентов.
4. Методом лазерной фотоэмиссии показано, что при адсорбции алкильных и хлоралкильных радикалов (пропильных, хлорметильных) на Hg-электроде ртутьорганические соединения не образуются.
5. Впервые обнаружено катализируемое донором протона разложение поверхностно-активных ртутьорганических интермедиатов, образующихся при адсорбции или электровосстановлении на Hg-электроде бис(фенилацетиленил)ртути и пентафторфенилмеркуробромида в слабокислых буферных растворах. Такой подход может оказаться эффективным для деструкции в мягких условиях химически стабильных производных арилртути.
6. Обнаружено, что скорость восстановления бис(фенилацетиленил)ртути и перфтордифенилртути слабо зависит от адсорбции, что обусловлено межмолекулярными взаимодействиями в адсорбционном слое, а эффективный порядок данных реакций близок к нулю.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Эршлер А.Б., Курмаз В.А. О природе взаимодействий в адсорбционном слое перфтордифенилртути // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 10. С. 1533-1538.
2. Ershler A.B., Levinson I.M., Kurmaz V.A., Alexeev V.N. Kinetics of the reduction of adsorbed organic substances on Mercury // 29th Meeting of ISE. Extended Abstr., Part 1, Budapest, Hungary, 1978, P. 532-533.
3. Курмаз В.А. Два пути электрохимического восстановления перфтордифенилртути // VII Всесоюзное совещание по полярографии. Тезисы докладов, Тбилиси, 1978 г., М., Наука, 1978 г., с.10.
4. Эршлер А.Б., Курмаз В.А. Пути электрохимического восстановления перфтордифенилртути // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 10. С. 1605-1606.
5. Tedoradze G., Kurmaz V., Filinovsky V., Ershler A. Complexing in aqueous perfluorodiphenylmercury solutions // IX International Conference of Organometallic Chemistry. Extended Abstr., Dijon, France, 1979, P. D15.
6. Курмаз В.А., Эршлер А.Б. Изучение равновесия дипропилртуть/ дипропилдиртуть // Новости электрохимии органических соединений 1980. X Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений. Тезисы докладов, Новочеркасск, 1980, С. 180.
7. Эршлер А.Б., Курмаз В.А. Роль комплексообразования при электрохимическом восстановлении перфтордифенилртути // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 7. С. 960-969.
8. Эршлер А.Б., Курмаз В.А., Стрелец В.В. Влияние адсорбции на кинетику превращения ди(н-пропил)ртути в "органическую каломель" // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 2. С. 186-196.
9. Эршлер А.Б., Стрелец В.В., Курмаз В.А. Электрохимия н-пропилмеркурацетата и особенности взаимодействия дипропилртути со ртутью // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 5. №с. 695-703.
10. Эршлер А.Б., Курмаз В.А. Влияние адсорбции бис(фенилацетиленил)ртути на скорость ее электрохимического восстановления // Новости электрохимии органических соединений 1986. XI Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений. Тезисы докладов, Москва, Львов, 1986, С. 54-55.
11. Бендерский В.А., Кривенко А.Г., Курмаз В.А., Симбирцева Г.В. Реакции п-алкильных радикалов на ртутном электроде. // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 1. С. 158-166.

12. Kurmaz V.A., Strelets V.V., Ershler A.B. Adsorption influence on interconversion of organomercurials $RHgR$ into "organic calomel" $RHgHgR$ at mercury electrode // 6th International Frumkin Symposium. Extended Abstr., Moscow, Russia, 1995, P. 33.
13. Кривенко А.Г., Курмаз В.А., Коткин А.С., Крестинин А.В., Зверева Г.И. Электрохимия наноуглеродных электродов: фотоэлектрохимическое поведение электродов, содержащих однослойные углеродные нанотрубки // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 10. С. 1207-1211.
14. Kurmaz V.A., Ershler A.B. Electrochemical Behaviour of Metastable Perfluorodiphenylmercury Complexes with Anionic and Neutral Ligands on a Mercury Electrode // International Conference «Modern Trends In Organoelement And Polymer Chemistry» Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS). Extended Abstr., Moscow, Russia, 2004, P. P1.
15. Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А. Термодинамические и кинетические характеристики интермедиатов электродных реакций. Сравнительное изучение ряда алкиларильных и галогеналкильных радикалов методами лазерной фотоэмиссии // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 2. С. 157-174.
16. Kurmaz V.A., Ershler A.B. Electrochemical protodemercuration of intermediates of pentafluorophenylmercury bromide reduction in low-acidic media // 7th All-Russian Conference "Fluorine Chemistry" F-2006, Dedicated to the centenary of I.L. Knunyants. Extended Abstr., Moscow, Russia, 2006, P. P-92.
17. Kurmaz V.A., Ershler A.B. Acid-catalysed degradation of the organomercury intermediates of pentafluorophenylmercury bromide reduction near a mercury electrode // Mendeleev Communications. 2006. V. 16. N 4. P. 234-237.
18. Курмаз В.А., Кривенко А.Г., Филиновский В.Ю. Образование и механизм восстановления приэлектродных конденсированных фаз ртутьорганических соединений // 9-е Собрание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". Тезисы докладов, Черногоровка, 2008, С. 85-86.