

О.В.Білий, Н.Є.Карловська

ЗАСТОСУВАННЯ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ З КОНТРОЛЬОВАНИМ ЗМІННИМ СТРУМОМ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ *n*-БЕНЗОХІОНУ І *n*-ДИГІДРОКСИБЕНЗЕНУ

Хронопотенціометрією з контрольованим синусоїдним струмом вивчено електрохімічні властивості кислих водних розчинів редокс-системи *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен на платиновому мікроелектроді. Показано, що надшвидка зміна потенціалу поляризації електрода дає можливість виявляти більш тонкий механізм електродного процесу, зокрема, роль "кисневої" області потенціалів хімічно утвореного кисню для розчинів на сульфатному та на хлоридному фоні відповідно, а також-спряжених хімічних перетворень *n*-бензохінону.

Ключові слова: хронопотенціометрія, "киснева" область потенціалів, спряжені хімічні перетворення *n*-бензохінону.

ВСТУП. Електродний процес у редокс-системі *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен відносять до таких, які не супроводжуються виникненням нової фази і тому дають можливість найбільш повно встановлювати основні закономірності чисто електрохімічної кінетики. Тому відомі численні публікації про використання постійнострумової вольтамперометрії в дослідженнях вищезазначеної системи [1—3]. Не дивлячись на це, єдиного погляду на природу поляризації, механізм процесу, недостатню відтворюваність поляризаційних залежностей немає. В роботах [2, 3] механізм електродного процесу описано або як двохелектронний, або як такий, що складається з двох послідовних одноелектронних. Вважають, що на вольтамперограмі перший оборотний максимум при потенціалі 0.67 В обумовлений електроокисненням *n*-дигідроксибензену, який подається на електрод дифузійно з об'єму розчину. Другий максимум, при потенціалі 1.35 В, відповідає електроокисненню хемосорбованих молекул, які міцно зв'язані з поверхнею електрода і не дають оборотної хвилі. Перенесення електронів з участю молекул з об'єму розчину, у порівнянні з хемосорбованими, полегшене їх попередньою реорганізацією (зміна валентних кутів, довжин зв'язків) у потужному електричному полі електрода.

У даному дослідженні системи *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен застосовано хронопотенціометрію з контрольованим змінним струмом (ХПКЗС) [4, 5], зокрема, за варіантом "шви-

дкість зміни потенціалу—потенціал" на гладкому платиновому мікроелектроді. Нині відомі, з використанням цього методу, публікації китайських електрохіміків [5], проте із застосуванням ртутного електрода. Висока швидкість зміни потенціалу поляризації індикаторного електрода за цим методом, зокрема, синусоїдним струмом, робить неістотними принципові відмінності твердого електрода від ртутного краплинного. Крім того, метод розширює інформацію про кінетику електродного процесу, дає можливість виявляти більш тонкий його механізм.

Урахувавши описаний в літературі механізм електродного редокс-процесу для системи *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен на платиновому електроді при застосуванні постійнострумових методів [1—3] та результати даного дослідження з використанням ХПКЗС, ми сподівались показати вплив "кисневої" області потенціалів на механізм процесу у сульфатних розчинах, роль хімічно утвореного кисню при застосуванні хлоридного фону і, тим самим, проаналізувати схеми механізму для редокс-процесу в розчинах *n*-бензохінону і *n*-дигідроксибензену.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електродна система містила робочий платиновий мікроелектрод з видимою поверхнею $7.06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$. Електрод регенерували механічно, хімічно та електрохімічно. Розроблена нами методика стандартизації гладкого платинового мікроелектрода за фоном, в разі застосування

ХПКЗС, узгоджується з наведеним у літературі поглядом на проблему відтворюваності поляризаційних залежностей [6]. Допоміжним електродом була внутрішня поверхня титанової електролітичної чарунки, електродом порівняння — насичений аргентхлоридний електрод. У ході експерименту розчин протікав через електролітичну чарунку.

Удосконалення електричної схеми, а саме введення в коло електродів постійної складової напруги [7], застосування комп'ютерної техніки для реєстрації, створення апаратно-програмного комплексу [8] значно підвищило відтворюваність та інформативність циклограм.

На характерній циклічній диференціальній хронопотенціограмі $dE/dt = f(E)$ (далі циклограма) деполізатора з'являються зубці, западини, сповільнення зростання величини dE/dt . У даній роботі та частина кожної циклограми, що розташована вище вісі потенціалів, відповідає анодному процесу, а та, що нижче — катодному.

Досліджували розчини *n*-бензохінону та *n*-дигідроксibenзену на фоні хлоридної (1 моль/л) та сульфатної (0.5 моль/л) кислот. Концентрацію деполізаторів змінювали від $1.0 \cdot 10^{-3}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, що забезпечувало отримання характерних циклограм.

Одержана циклограма розчину хлоридної кислоти як фону (рис. 1, а) при початковій анодній поляризації електрода, початковому потенціалі ($E_{\text{поч}}$) 0.1 В, розгортці потенціалу (РП) 1.0 В та тривалості стабілізації циклограми ($\tau_{\text{стаб}}$) має овальну форму. Тож вона зручна для зіставлення з характерною циклограмою деполізатора. Сповільнення зростання dE/dt на анодній частині циклограми, в межах потенціалів 0.97—1.05 В, обумовлено можливістю електроокиснення хлорид-іонів і, тим самим, появою хімічно утвореного кисню [9]. Електровідновлення кисню фіксується як поява западини на катодній частині циклограми, що поглиблюється при збільшенні концентрації хлорид-іонів та РП.

За вищезазначених умов поляризації електрода у хлоридному розчині *n*-бензохінону (рис. 1) на анодній частині циклограми з'являється характерний зубець. При зростанні концентрації *n*-бензохінону глибина зубця збільшується, потенціал його зменшується від 0.60 до 0.53 В і гострота помітно слабшає. При збільшенні РП потенціал анодного зубця зростає. Зміну вели-

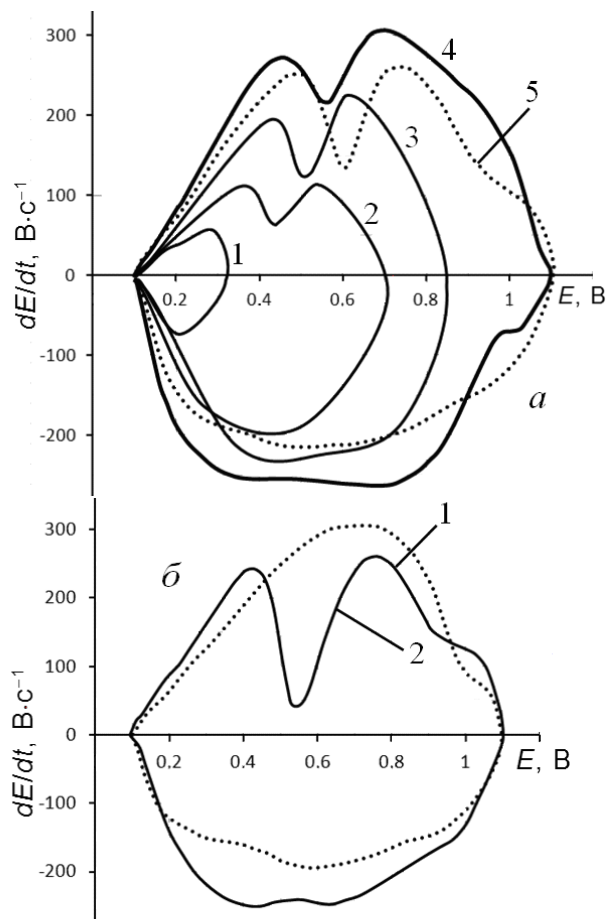


Рис. 1. Циклограми *n*-бензохінону на фоні HCl, $c = 1.0$ моль/л (початкова анодна поляризація; $E_{\text{поч}} = 0.1$): а — динаміка циклограм *n*-бензохінону ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л): РП = 0.32 (1); 0.69 (2); 0.85 (3); 1.0 В (4), $\tau_{\text{стаб}} = 10$ с; РП = 1.0 В (5), $\tau_{\text{стаб}} = 70$ с; б — *n*-бензохінону, $c = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; РП = 1.0 В; $\tau_{\text{стаб}} = 70$ с.

чини потенціалу анодного зубця можна пояснити або зміною каталітичних властивостей поверхні електрода, або появою іншого відновника. Адже, крім *n*-дигідроксibenзену, утвореного при електровідновленні *n*-бензохінону, відновниками можуть бути і продукти гідроксилювання та гідрогенгалогенування *n*-бензохінону, а саме 1,2,4-тригідроксibenзен та 1,4-дигідрокси-3-хлоробензен. Останні, з погляду взаємного впливу атомів у молекулі, повинні проявляти більш сильні відновні властивості. При накладанні циклограм фону і *n*-бензохінону (рис. 1, б) як на анодній, так і катодній частинах циклограми *n*-бензохінону помітно вирізняються інтервали потенціалів областей адсорбційних процесів на елек-

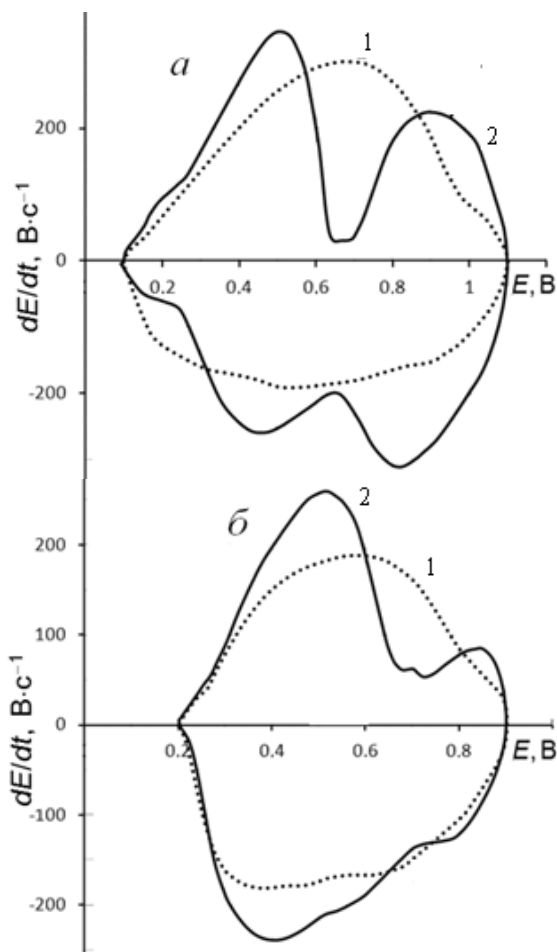


Рис. 2. Циклограми *n*-дигідроксибензену (2) (початкова анодна поляризація; фон HCl (1), $c = 1.0$ моль/л): а — $c = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $E_{\text{поч}} = 0.10$ В; РП = 1.0 В; б — $c = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $E_{\text{поч}} = 0.20$ В; РП = 0.7 В.

троді. Згідно з теорією ХПКЗС, вони відповідають виходу контуру циклограми деполаризатора за межі контуру циклограми фону.

За аналогічних, що й для розчинів *n*-бензохінону, умов поляризації електрода у хлоридних розчинах *n*-дигідроксибензену на анодній частині циклограми (рис. 2, а) теж спостерігається характерний зубець у межах потенціалів 0.65–0.67 В, проте значно тупіший (швидше злегка роздвоєний) і при збільшенні концентрації *n*-дигідроксибензену величина його потенціалу не змінюється. Тож електроокиснюється, вірогідно, лише *n*-дигідроксибензен і перенапряга його електроокиснення вища, ніж для продукту хімічного перетворення *n*-бензохінону. Більш гострий зубець при 0.64 В має місце на катодній частині

циклограми. Менша глибина катодного зубця, у порівнянні з анодним, обумовлена меншою концентрацією *n*-бензохінону, утвореного при електроокисненні *n*-дигідроксибензену, який витрачається на хімічну взаємодію з водою та хлоридною кислотою. Крім того, впливає і ослаблення здатності до адсорбції хіноїдного кільця у порівнянні з бензоїдним. На циклограмах *n*-дигідроксибензену теж помітно вирізняються інтервали потенціалів адсорбції деполаризатора на електроді. Скорочення інтервалу потенціалів поляризації ($E_{\text{поч}} = 0.2$ В, РП = 0.7 В) змінює параметри циклограми, а саме, помітно вирізняються уже два анодних зубці (0.67, 0.72 В), як роздвоєння тупого зубця (0.67 В) (рис. 2, б). Це узгоджується з думкою про більшу імовірність двох послідовних одноелектронних процесів. Перший з них відповідає втраті електрона молекулою *n*-дигідроксибензену, а другий — втраті електрона катіон-радикалом. Одержаний при цьому бікатіон-радикал депротонується з утворенням *n*-бензохінону. За таких умов поляризації електрода замість катодного зубця виявляється сповільнення зростання dE/dt при 0.67–0.77 В.

Для розчинів *n*-дигідроксибензену на хлоридному фоні збіг потенціалів анодного і катодного зубців (0.67 В) вказує, на відміну від розчинів *n*-бензохінону, на оборотність редокс-процесу. Різниця потенціалів для обох зубців становить 28.5 мВ, що свідчить про високу швидкість гетерогенного перенесення електрона в електрохімічній реакції.

Зміна напрямку поляризації електрода з початкової анодної на катодну, в тих же межах потенціалів, змінює параметри циклограм для хлоридних розчинів як *n*-бензохінону, так і *n*-дигідроксибензену (рис. 3). Зокрема, в разі розчину *n*-бензохінону потенціал анодного зубця зменшився, що пояснюємо участю в електроокисненні сильнішого відновника — продукту взаємодії його з хлоридною кислотою у порівнянні з продуктом гідроксилювання *n*-бензохінону. Для розчинів *n*-дигідроксибензену потенціали обох характерних зубців теж зменшилися (0.62 В) і на катодній частині циклограми в межах потенціалів 0.12–0.14 В з'явилась "воднева" область потенціалів. Тож зменшення потенціалу зубців можна пояснити зміною каталітичних властивостей поверхні платини за участю атомарного водню.

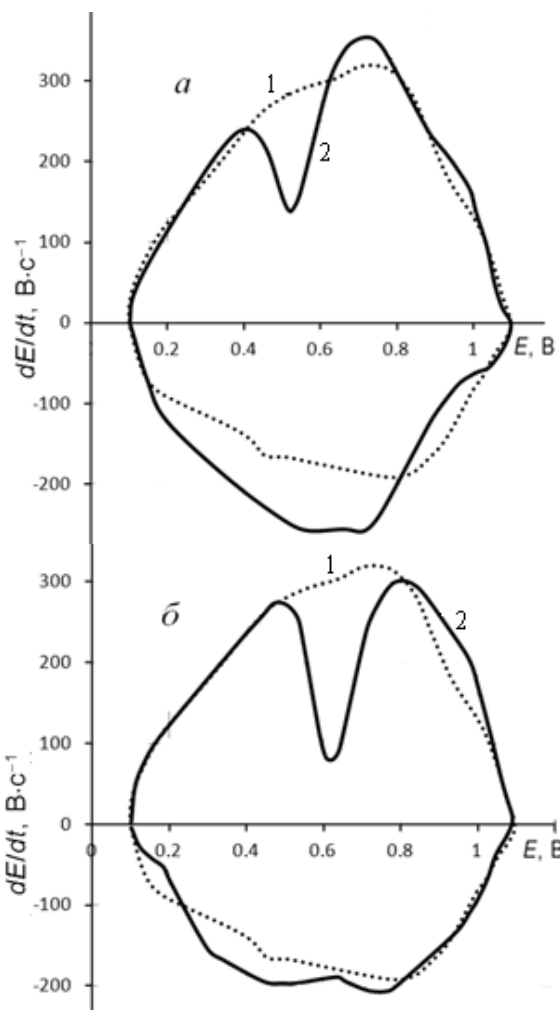


Рис. 3. Циклограми (початкова катодна поляризація; фон HCl (1), $c = 1.0$ моль/л; $E_{\text{поч}} = 1.1$ В; РП = 1.0 В; $c = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л); тут і на рис. 4, 5 а — *n*-бензохінон (2), б — *n*-дигідроксибензен (2).

Щодо ознак необоротності процесу в розчині *n*-бензохінону та оборотності в розчині *n*-дигідроксибензену, то вони збереглися і в разі початкової катодної поляризації електрода.

Суттєвим виявилось в даній роботі і вивчення впливу на редокс-процес у розчинах обох деполіаризаторів оксигеновмісних аніонів кислотного фону. Причиною цього вважаємо, перш за все, їх меншу адсорбційну здатність у порівнянні з хлорид-іонами і, отже, можливість появи "кисневої" області потенціалів.

На циклограмі розчину сульфатної кислоти за тих же умов поляризації електрода, що й для розчину хлоридної кислоти (рис. 4), "кисне-

ва" область потенціалів спостерігається в межах 0.80—1.03 та 0.55—1.00 В на анодній і катодній частинах її відповідно. Зміщення при цьому потенціалу анодного зубця на циклограмі для *n*-бензохінону в бік позитивних значень, помітніша його несиметричність вказує на більшу перенапругу електроокиснення у порівнянні з хлоридним розчином. Адже при хімічному перетворенні *n*-бензохінону в сульфатних розчинах теж можуть утворюватися як гідроксиоксидне бензену, так і продукт взаємодії *n*-бензохінону з гідрогенсульфат-іоном. Крім цього, можна зробити висновок і про сильніші відновні властивості хлорокислого у порівнянні з гідрогенсульфатокислим.

Для розчину *n*-дигідроксибензену зміна параметрів циклограми виражається тільки у зміні несиметричності анодного зубця. Помітного "роз-

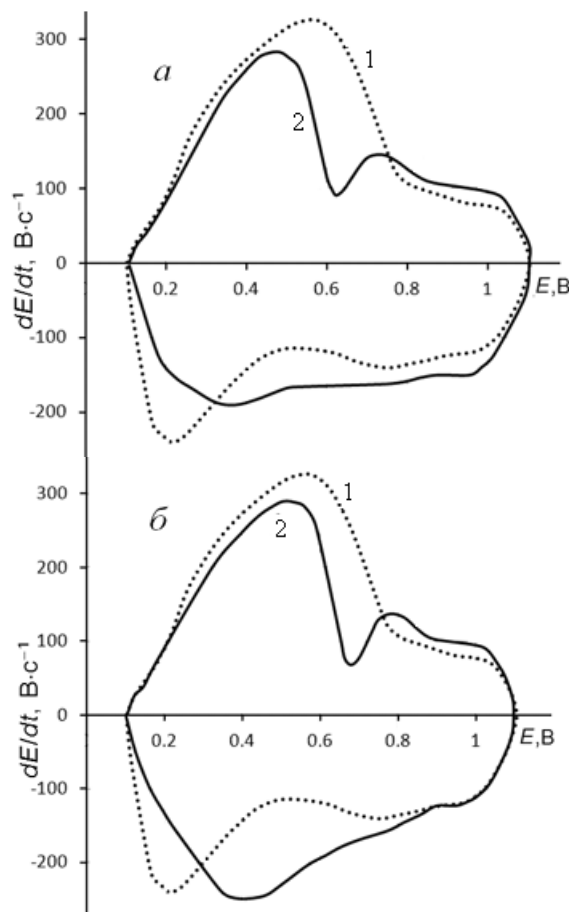


Рис. 4. Циклограми (початкова анодна поляризація; фон H_2SO_4 (1), $c = 0.5$ моль/л; $E_{\text{поч}} = 0.1$ В; РП = 1.0 В; $c = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

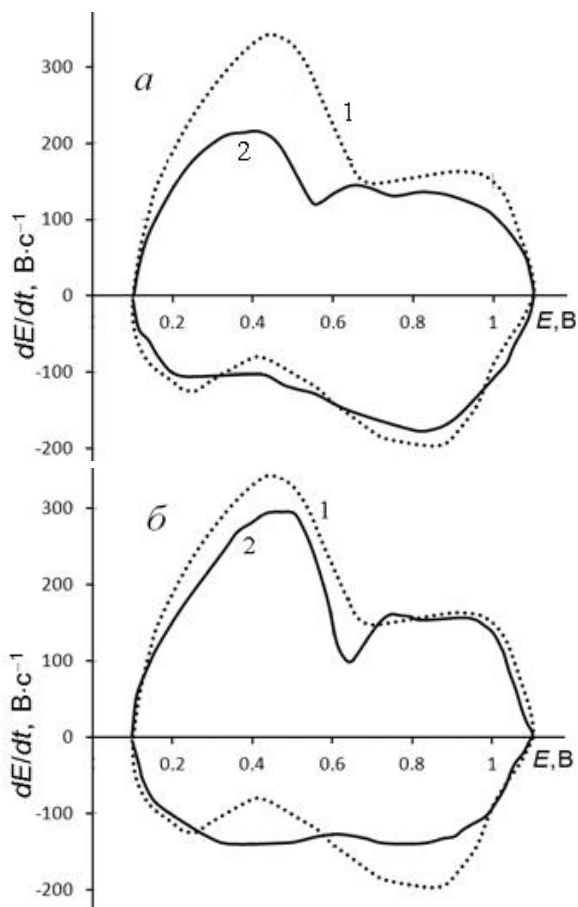


Рис. 5. Циклограми (початкова катодна поляризація; фон H_2SO_4 (1), $c=0.5$ моль/л; $E_{\text{поч}}=0.1$ В; РП = 1.0 В; $c=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

двоєння" його не спостерігається, що можна пояснити збільшенням імовірності двохелектронного електроокиснення *n*-дигідроксибензену. Зближення потенціалів анодних зубців вказує ще й на нестабільність семіхінонів, які беруть участь в електроокисненні [1].

Отже, електроокисненню у сульфатних розчинах *n*-дигідроксибензену і *n*-бензохінону теж піддаються різні відновники, а саме *n*-дигідроксибензен і продукт взаємодії *n*-бензохінону з кислотою відповідно.

Зміна напрямку початкової поляризації електрода з анодної на катодну в сульфатних розчинах (рис. 5) обумовила помітну зміну форми циклограм як фону, так і обох деполіаризаторів. Тож в разі сульфатних розчинів "киснева" область потенціалів вплинула на механізм редокс-процесу дещо інакше. Як і для хлоридних роз-

чинів (рис. 3), потенціали анодних зубців зменшилися. Виразнішою, через відсутність зубців на катодній частині циклограм, є і необоротність редокс-процесів.

Отже, з урахуванням літературних даних [1–3] та одержаних нами ХПКЗС-характеристик електродного процесу для редокс-системи *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен у кислих розчинах вдалося деталізувати схеми механізму як для розчину *n*-бензохінону, так і *n*-дигідроксибензену. Вважаємо переконливими висновки при дослідженні електрохімічних властивостей ізомерів двохатомних фенолів, зокрема *o*-, *n*-дигідроксибензенів (пірокатехін, гідрохінон), про таку важливу кінетичну характеристику електродного процесу, як оборотність чи необоротність його. У цілому, якщо для *o*-дигідроксибензену [10] оборотність спостерігається тільки у нейтральному хлоридному розчині, то для *n*-дигідроксибензену — в кислому хлоридному. В сульфатних розчинах обох ізомерів дигідроксибензену, а також і *n*-бензохінону редокс-процеси є необоротними.

ВИСНОВКИ. Удосконалення електричної схеми і, тим самим, інформативності циклограм $dE/dt = f(E)$ обумовило при застосуванні платинового мікроелектрода можливість зробити аналіз уявлень про механізм та кінетику електродних процесів у кислих водних розчинах *n*-бензохінону та *n*-дигідроксибензену, а саме, дещо доповнити і деталізувати механізм, показати, що він залежить від наявності спряжених хімічних реакцій і "кисневої" області потенціалів поляризації електрода та адсорбційної здатності аніона індиферентного електроліту; виразніше усвідомити взаємний вплив атомів у молекулах ізомерів двохатомних фенолів на їх електрохімічні властивості; визначати інтервали потенціалів адсорбційних процесів на електроді та оборотність чи необоротність редокс-процесів.

РЕЗЮМЕ. Хронопотенциометрией с контролируемым синусоидальным током изучены электрохимические свойства кислых водных растворов редокс-системы *n*-бензохинон—*n*-дигидроксибензен на платиновом микроэлектроде. Показано, что сверхскоростная смена потенциала поляризации электрода позволяет обнаружить более тонкий механизм электродного процесса, в частности, роль "кислородной" области потенциалов и химически образовавшегося кислорода

для розчинів на сульфатному і хлоридному фоні відповідно, а також сопряжених хімічних перетворень *p*-бензохінона.

Ключевые слова: хронопотенциометрія, "кислородна" область потенціалів, сопряженні хімічні перетворення *p*-бензохінона.

SUMMARY. Electrochemical properties of the acidic aqueous solutions of the "*p*-benzoquinone—*p*-dihydroxybenzene" redox-system on the platinum microelectrode have been studied by the method of chronopotentiometry with controlled sinusoidal current. It was shown that the ultra-fast change of electrode polarization potential provides an opportunity more accurate mechanism of electrode process to observed. In particular, it enables to define the role of "oxygenous" region of potentials for solutions on the sulfate solution; the role of the chemically produced oxygen in the chloride solutions; the role of conjugated chemical transformations of *p*-benzoquinone.

Keywords: chronopotentiometry, "oxygenous" region of potentials, conjugated chemical transformations of *p*-benzoquinone.

Черкаський національний університет
ім. Б.Хмельницького

ЛІТЕРАТУРА

1. *Органическая электрохимия* / Под ред. В.А.Петросяна, Л.Г.Феоктистова. -М.: Химия, 1988. -Т. 1. -С. 76; -Т. 2. -С. 481—482.
2. *Оразбекова Н.К., Кулиев С.А., Сейтжанов А.Ф. и др.* // *Электрохимия*. -1992. -**28**, № 3. -С. 849.
3. *Яо Лу-ань, Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С.* // Там же. -1965. -**1**. -С. 170.
4. *Kalvoda R.* // *Electroanalysis*. -2002. -**14**, № 7—8. -Р. 469—472.
5. *Gao H., Zhang H., Zhou Y. et al.* // *Science in China. Ser. B. Chemistry*. -2005. -**48**. -Р. 1—8.
6. *Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М.* // *Электрохимия*. -2004. -**40**, № 6. -С. 667—679.
7. *Білий О.В., Галаган Р.Л., Біла Л.М., Гуржій Т.В.* // *Фармацевт. журн.* -1981. -№ 6. -С. 45—49.
8. *Хомич О.П. Білий О.В., Галаган Р.Л. та ін.* // Зб. наук. праць. Дванадцята наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2009". -Львів, 2009. -С. 52—56.
9. *Біла Л.М., Галаган Р.Л., Карловська Н.С., Білий О.В.* // *Вісн. Черкас. ун-ту. Сер. хімічні науки*. -2002. -С. 32—37.
10. *Білий О.В. Галаган Р.Л., Карловська Н.С., Лут О.А.* // *Матеріали II Міжнарод. заочної наук.-практ. конф. молодих учених "Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії"*. -Ніжин, 10 квітня 2015 р. -С. 24—28.

Надійшла 25.06.2015