

A-21-7

K-9-175

Marcin Opałło

WPLYW ROZPUSZCZALNIKA NA KINETYKĘ
PROCESÓW ELEKTRODOWYCH
WYBRANYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

K.

Praca doktorska

wykonana w Zakładzie

Fizykochemicznych Metod Analitycznych

Instytutu Chemii Fizycznej

Polskiej Akademii Nauk

pod kierunkiem

Pani Docent dr hab. Barbary BEHR

Promotor: doc.dr hab. Janusz LIPKOWSKI

W a r s z a w a, 1986

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.252/86



8000000004202



B. 252|86

Jestem wdzięczny

Pani doc. dr hab. Barbarze Behr

za wskazanie fascynującego kierunku badań,
życzliwość oraz dyskusję wyników i wyrażam
swoją głęboką żal, że nie dożyła Ona ukoń-
czenia tej pracy.

Mojemu koledze Andrzejowi Kapturkiewiczowi dziękuję za cenne rady i codzienną przyjacielską współpracę.

Pani dr Zofii Borkowskiej i Panu doc. dr hab. Januszowi Lipkowskiemu dziękuję za uwagi poczynione po przeczytaniu rękopisu niniejszej pracy.

SPIS TREŚCI

WSTĘP.	7
I. CZĘŚĆ LITERATUROWA.	8
I.1. Kinetyka reakcji heterogennego przeniesienia elektronu.	8
I.1.1. Uwagi wstępne	8
I.1.2. Adiabatyczność reakcji. Prawdopodobień- stwo przeniesienia elektronu.	11
I.1.3. Swobodna energia aktywacji heterogen- nego przeniesienia elektronu.	13
I.1.4. Częstość osiągnięcia stanu przejściowego. .	21
I.1.4.1. Model zderzeniowy.	21
I.1.4.2. Model stanu poprzedzającego reakcję.	22
I.1.4.3. Model uwzględniający wpływ dy- namiki molekularnej rozpusz- czalnika	25
I.1.5. Wpływ elektrolitu podstawowego na stałą szybkości reakcji heterogennego prze- niesienia elektronu	27
I.1.5.1. Uwagi wstępne.	27
I.1.5.2. Wpływ budowy warstwy podwójnej .	28
I.1.5.3. Wpływ asocjacji reagentów z jo- nami elektrolitu podstawowego. .	29
I.2. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę przeniesienia elektronu.	31
I.2.1. Uwagi wstępne	31

I.2.2.	Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę reakcji elektrodowych.	33
I.2.3.	Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę homogennego przeniesienia elektronu	35
I.3.	Cel pracy i wybór badanych układów	36
I.3.1.	Cel pracy	36
I.3.2.	Wybór reakcji modelowych.	38
I.3.3.	Wybór rozpuszczalników.	40
II.	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	43
II.1.	Odczynniki.	43
II.2.	Metoda pomiaru i stosowana aparatura.	44
II.3.	Wyznaczanie parametrów reakcji elektrodowych.	46
II.3.1.	Potencjały redoks	46
II.3.2.	Współczynniki dyfuzji	46
II.3.3.	Stałe szybkości	47
III.	WYNIKI I WNIOSKI.	50
III.1.	Uwagi wstępne.	50
III.2.	Potencjały redoks.	54
III.3.	Współczynniki dyfuzji.	60
III.4.	Stałe szybkości.	61
III.4.1.	Elektroredukcja nitromezytylenu	61
III.4.2.	Elektrooutlenienie fenotiazyny i 1,4-fenylendwuaminy.	70
III.4.3.	Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na szybkość badanych reakcji elektrodowych	72

III.4.4. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę homo- i heterogennego utlenienia 1,4-fenylendwuminy. . .	81
III.5. Wnioski	84
IV. STRESZCZENIE	86
V. LITERATURA	89

WSTĘP

Procesy elektrodowe stanowią szereg następujących po sobie lub przebiegających równocześnie elementarnych etapów. Jednym z nich jest przeniesienie elektronu pomiędzy substratem reakcji znajdującym się w roztworze, a przewodnikiem elektronowym, elektrodą. Kinetyka tego procesu decyduje często o szybkości reakcji elektrodowej, więc jej znajomość może być istotna w takich zagadnieniach praktycznych jak np. wydajne przetworzenie energii chemicznej w energię elektryczną czy elektrokatalizie lub elektroanalizie.

Pomimo szerokiego wykorzystania w ciągu ostatniego dwudziestolecia, rozpuszczalników organicznych i mieszanych jako środowisk reakcji elektrodowych w układach prądotwórczych, detekcyjnych czy elektrokatalizie, zagadnieniem wpływu rodzaju rozpuszczalnika na szybkość heterogennego przeniesienia elektronu zajmowało się niewielu badaczy. Stwierdzono przy tym, że stosowana powszechnie do ilościowego opisu teoria Marcusa nie pozwala nawet jakościowo opisać tego efektu. Dopiero w ciągu ostatnich kilku lat podjęto prace zmierzające do szerszego przeanalizowania tego zagadnienia. Niektóre opublikowane już wyniki prac teoretycznych jak i eksperymentalnych m.in. wykonanych w Zakładzie Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN pod kierunkiem doc. dr hab. Barbary Behr zwracają uwagę na wpływ dynamiki molekularnej rozpuszczalnika na szybkość przeniesienia ładunku. Prawidłowość takiej interpretacji, stanowiącej novum w elektrochemii wymaga rozszerzenia badanych układów. Niniejsza praca stanowi kontynuację tego kierunku badań.

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

I.1. Kinetyka reakcji heterogennego przeniesienia elektronu

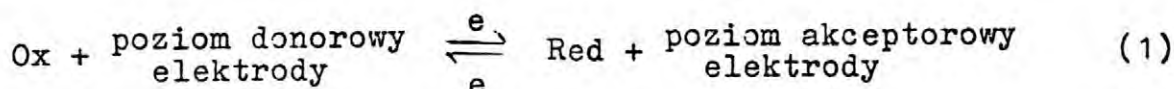
I.1.1. Uwagi wstępne

Gdy obie formy układu redoks: zredukowana, Red i utleniona, Ox znajdują się w roztworze, w reakcji elektrodowej można wyróżnić trzy etapy: transport substratu do miejsca reakcji znajdującego się w pobliżu powierzchni elektrody, przeniesienie elektronu pomiędzy substratem, a elektrodą oraz transport produktu reakcji w głąb roztworu. Stosunek szybkości transportu i szybkości przeniesienia elektronu określa stopień odwracalności procesu elektrodowego [1]. Jeśli najwolniejszym stadium reakcji jest transport substratu, proces określamy jako odwracalny natomiast gdy szybkość reakcji jest ograniczona szybkością heterogennego przeniesienia elektronu, reakcja jest określona jako nieodwracalna. W przypadku porównywalnych szybkości obydwu etapów reakcję elektrodową określa się jako quasi-odwracalną.

Tak określony stopień odwracalności procesu zależy od warunków w jakich eksperyment elektrochemiczny jest przeprowadzany. W badaniach kinetyki heterogennego przeniesienia elektronu szybkość transportu powinna być tak dobrana, aby badany proces był quasi- lub nieodwracalny.

Przeniesienie elektronu następuje z najwyższego obsadzonego poziomu donorowego Red na najniższy nieobsadzony poziom akceptorowy w elektrodzie lub z najwyższego obsadzonego poziomu donorowego w elektrodzie na najniższy nieobsadzony poziom akceptorowy Ox. Reakcję heterogennego przeniesienia elektronu

można opisać równaniem:



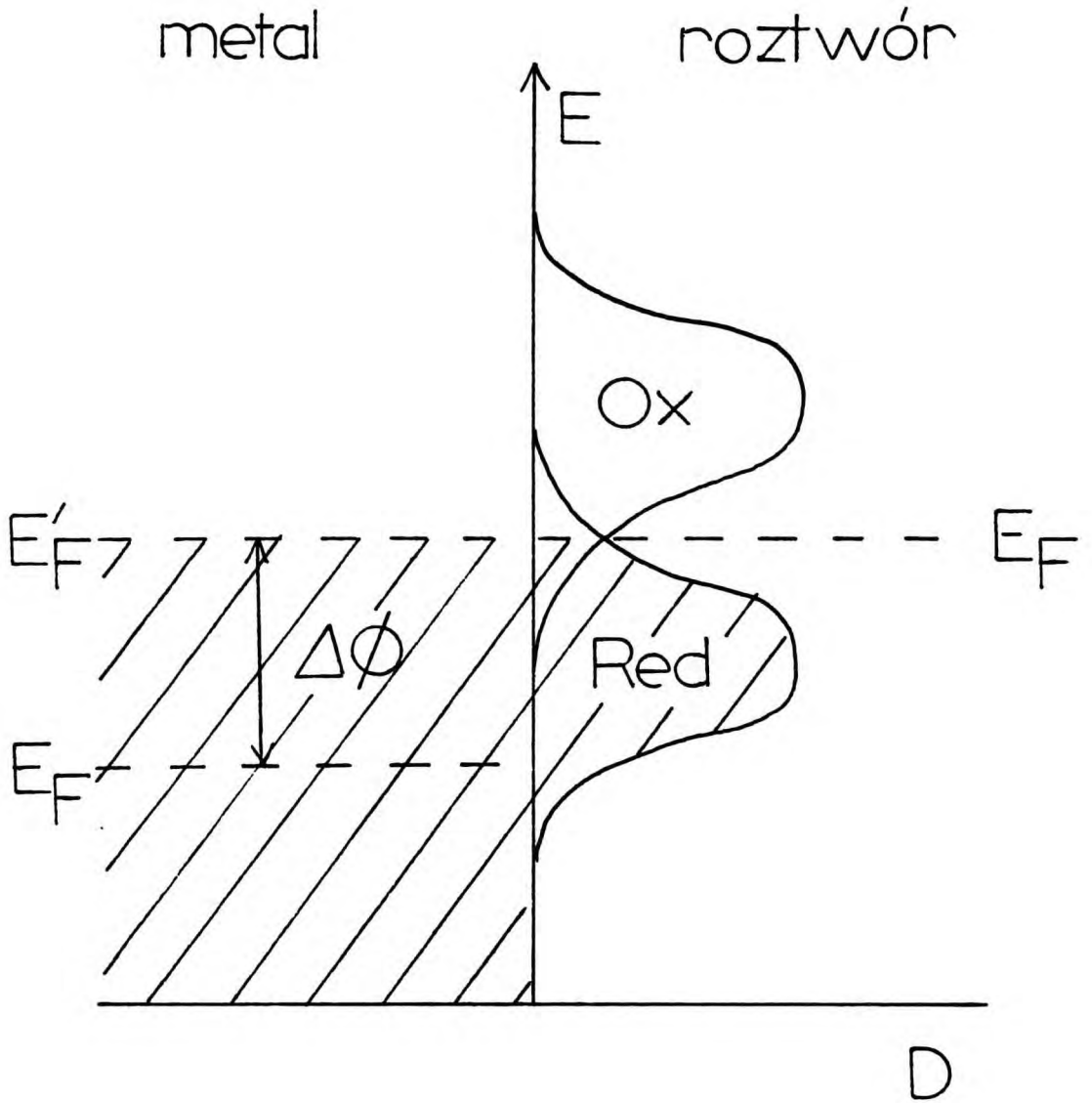
W świetle współczesnych poglądów [2-13] następuje ono na zasadzie efektu tunelowego gdy po obu stronach granicy faz znajdują się poziomy donorowy i akceptorowy o jednakowej energii. W metalu i w roztworze zawierającym układ redoks można wyróżnić poziom Fermiego, E_F gdzie prawdopodobieństwo znalezienia elektronu wynosi 1/2. Gęstość poziomów akceptorowych poniżej $E_F \pm k_B T$ (k_B oznacza stałą Boltzmana, a T - temperaturę bezwzględną), a poziomów donorowych powyżej $E_F \pm k_B T$ jest bardzo mała (rys. 1). Warunek równości poziomów donorowych i akceptorowych jest spełniony gdy energie Fermiego obu faz są równe z dokładnością do $\pm k_B T$. Można to uzyskać zmieniając potencjał wewnętrzny elektrody o wartość $\Delta\phi$ poprzez zmianę potencjału elektrody o $\Delta E = \Delta\phi$ za pomocą zewnętrznego źródła napięcia. W przypadku reakcji 1, ^{przeniesienia z lewa na prawo} niższa wartość energii Fermiego metalu, $E_F(\text{metal})$ w stosunku do energii Fermiego roztworu, $E_F(\text{roztwór})$ uniemożliwia przejście elektronu. Może ono nastąpić po zmianie potencjału elektrody o taką wartość, żeby był spełniony warunek: $E_F(\text{metal}) \approx E_F(\text{roztwór})$.


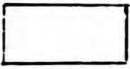
Szybkość reakcji przeniesienia elektronu określona jest przez jej stałą szybkości, k , którą można opisać równaniem [2-13]:

$$k = \kappa A \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (2)$$

gdzie R oznacza stałą gazową.

Z równania 2 wynika, że szybkość przeniesienia elektronu zależy od energii aktywacji reakcji, ΔG^\ddagger , częstości osiągnięcia



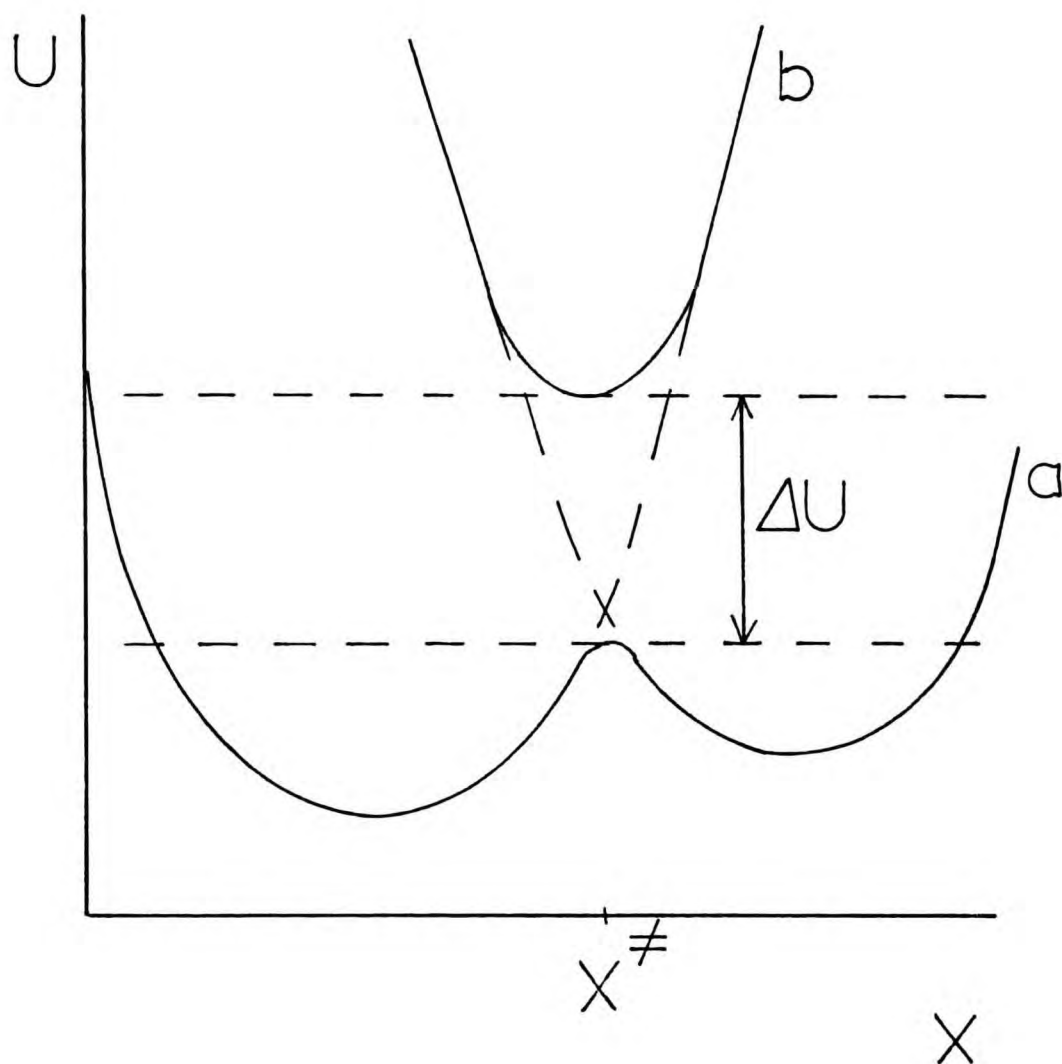
Rys. 1. Schemat rozkładu elektronów pomiędzy stany obsadzone  i nieobsadzone  po obu stronach granicy faz metal - roztwór elektrolitu zawierający układ redoks.

stanu przejściowego określonej przez czynnik przedeksponen-
cjalny, A i prawdopodobieństwa przeniesienia elektronu w sta-
nie przejściowym określonego przez współczynnik transmisji, κ .

I.1.2. Adiabatyiczność reakcji. Prawdopodobieństwo przenie- sienia elektronu

Reakcja jest określana jako adiabatyiczna gdy substrat
i produkt reakcji znajdują się w tym samym stanie elektrono-
wym [6,11]. Energię substratu i produktu reakcji w funkcji
współrzędnej reakcji można przedstawić jako dwie przecinające
się krzywe (rys. 2). W reakcji adiabatyicznej energia układu
zmienia się ze współrzędną reakcji wzdłuż krzywej a , z lewa
na prawo. Gdy w stanie przejściowym następuje zmiana stanu
elektronowego układu na wyższy (co odpowiada przejściu z krzy-
wej a na b w punkcie X^\ddagger na rys. 2) reakcja jest określana jako
nieadiabatyiczna. Prawdopodobieństwo czy dana reakcja pobieg-
nie ze zmianą czy też z zachowaniem stanu elektronowego w
pierwszym przybliżeniu zależy od różnicy energii stanów a i b
w stanie przejściowym, ΔU (por. [11,12]).

Proces heterogennego przeniesienia elektronu określany
jest jako adiabatyiczny jeśli prawdopodobieństwo przeniesienia
elektronu jest bliskie jedności ($\kappa \approx 1$) gdy reagent znajduje
się w odległości największego zbliżenia do powierzchni elek-
trody. Gdy $\kappa \ll 1$ reakcja określana jest jako nieadiabatyiczna [1].
Prawdopodobieństwo przeniesienia elektronu jest tym większe
im większa jest gęstość stanów elektronowych reagentów [1].
Oznacza to, że jest ono większe w przypadku reakcji heterogen-
nej niż analogicznej homogennej ze względu na dużą gęstość
stanów elektronowych w metalu. Prawdopodobieństwo przeniesie-



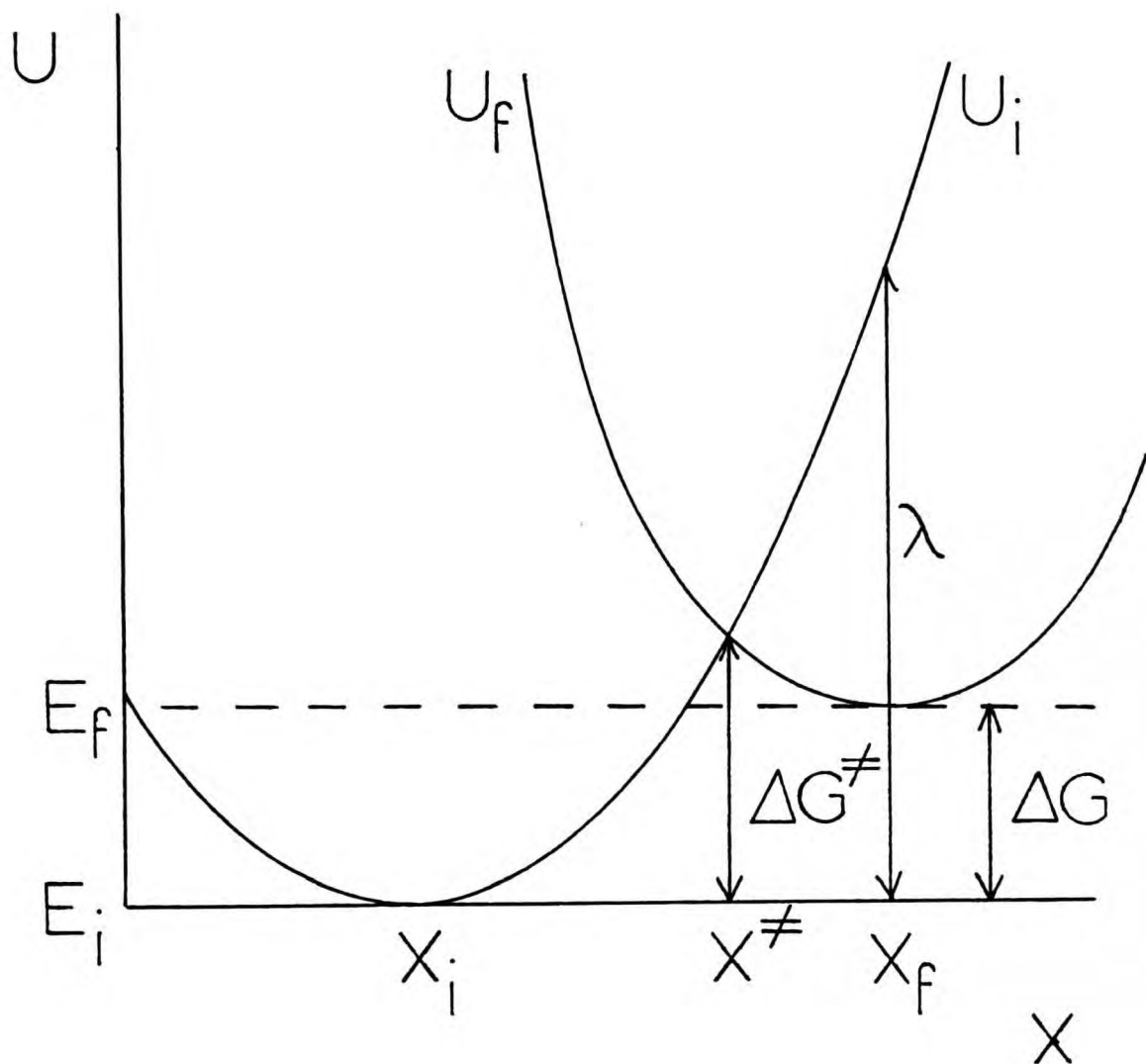
Rys. 2. Zależność energii układu U od współrzędnej reakcji X w układzie jednowymiarowym.

nia elektronu zależy od odległości reagenta od powierzchni elektrody. W przypadku elektrody metalowej odległość, na którą elektron jest przenoszony z prawdopodobieństwem równym jedności została oszacowana przez Hale'a [14,15] na ok. 1-2 nm. Ostatnio wykazano, że w przypadku redukcji kompleksów metali przejściowych, związanych z powierzchnią elektrody ligandem mostkującym odległość ta jest mniejsza niż 0.6 nm [16,17]. Może to być jednak związane z przeniesieniem elektronu poprzez ligand mostkujący.

I.1.3. Swobodna energia aktywacji heterogennego przeniesienia elektronu

Swobodną energię aktywacji heterogennego przeniesienia elektronu można oszacować w stosunkowo prosty sposób o ile spełnione są następujące założenia [5,6]:

- reakcja jest adiabatyczna
- w czasie biegu reakcji nie ulegają zerwaniu stare i nie tworzą się nowe wiązania
- ruch jąder reagentów nie wpływa na ruch elektronu (przybliżenie Born-Oppenheimer)
- przejście elektronu następuje pomiędzy poziomami o jednakowej energii tak szybko, że w tym czasie nie następuje zmiana geometrii reagentów (reguła Francka-Condon)
- obecność elektrody nie wywołuje zmiany geometrii reagentów i otaczającego ją rozpuszczalnika
- energie stanu początkowego U_i i końcowego, U_f są funkcjami kwadratowymi współrzędnej reakcji (przybliżenie harmoniczne). Współrzędna X przedstawia zmianę geometrii reagenta i otaczającego go rozpuszczalnika przy przejściu od struktury substratu



Rys. 3. Zależność energii stanu początkowego, U_i i końcowego, U_f w przybliżeniu harmonicznym od współrzędnej reakcji, X w układzie jednowymiarowym, wg Marcusa [5].

do struktury produktu. W stanie równowagi energia stanu końcowego E_f różni się o wartość ΔG w stosunku do energii stanu początkowego E_i , którą przyjmuje się umownie za równą zeru.

W reakcji adiabatycznej warunkiem przejścia elektronowego następującego zgodnie z regułą Francka-Condon jest pochłonięcie energii równej wysokości bariery potencjału pomiędzy energiami stanu początkowego i końcowego w stanie równowagi, energii aktywacji reakcji, ΔG^\ddagger . Proste rozważania matematyczne prowadzą do kwadratowej zależności wiążącej ΔG^\ddagger z różnicą energii stanu początkowego i końcowego i energii, jaką należy dostarczyć substratowi, aby osiągnął strukturę produktu reakcji tzw. energię reorganizacji, λ [5,6]:

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G)^2 / 4\lambda \quad (3)$$

Energia reorganizacji jest sumą zmiany energii swobodnej reagenta oraz w przypadku prostych jonów jego pierwszej sfery solwatacyjnej λ_i oraz zmiany energii swobodnej otaczającego reagent rozpuszczalnika λ_o :

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (4)$$

λ_i jest zmianą energii swobodnej związanej ze zmianą kątów i długości wiązań w czasie zmiany struktury substratu w strukturę produktu. Traktując substrat i produkt reakcji jako zbiór niezależnie drgających oscylatorów harmonicznycy można λ_i obliczyć następująco [6,18]:

$$\lambda_i = 0.5 \sum_{i=1}^1 f_i (\Delta a)^2 \quad (5)$$

gdzie f_i oznacza stałą siłową i -tego wiązania formy Ox lub Red natomiast Δa jest zmianą długości tego wiązania w czasie prze-

niesienia elektronu.

Do obliczenia λ_1 według równania 5 konieczna jest znajomość zmian strukturalnych towarzyszących przeniesieniu elektronu. W przypadku kompleksów sandwiczowych z ligandami aromatycznymi [19-21] oraz w układach gdzie jon metalu przejściowego otoczony jest ligandami organicznymi jak etylenodwuamina, fenantrolina czy dwupirydył, nieorganicznymi jak NH_3 czy CN^- bądź cząsteczkami wody [2,18,22,23] w obliczeniach λ_1 uwzględniano zmianę długości wiązania metal-ligand. Energię cząsteczek rozpuszczalnika bezpośrednio oddziaływujących z jonom metalu tzw. pierwszej sfery solwatacyjnej próbowano także oszacować na podstawie eksperymentalnej wartości λ i obliczanej z równania 6 wartości λ_0 [24]. Taka procedura wymaga jednak przyjęcia założenia określonego modelu reakcji, a szczególnie czynnika przedeksponencjalnego A (patrz rozdział I.1.4).

Energię reorganizacji wewnętrznej związków aromatycznych lub zawierających podwójne wiązania węgiel-węgiel szacowano na podstawie zależności empirycznych pomiędzy długościami wiązań $\bar{\Pi}$, ich stałymi siłowymi, a rzędami wiązań stosując przybliżenie Hückela [18,25-29]. Oszacowane w ten sposób wartości λ_1 nie przekraczają 10 % wartości λ [15,25]. W przypadku układów, w których przeniesieniu elektronu towarzyszy znaczna zmiana geometrii cząsteczki związana z rotacją wiązania [30] lub inwersją pierścienia [31] odpowiedni udział energii reorganizacji wewnętrznej jest znacznie większy.

W obliczeniu energii reorganizacji zewnętrznej Marcus [6] oparł się na teorii Borna opisującej oddziaływania jonów z rozpuszczalnikiem; założył, że reagent jest sferą o jednakowej gęstości ładunku elektrycznego zanurzoną w ośrodku ciągłym o statycznej przenikalności dielektrycznej ϵ_s . Na skutek ruchów

termicznych, polaryzacja dielektryczna rozpuszczalnika ulega fluktuacjom wokół swej wartości równowagowej odpowiadającej gęstości ładunku substratu reakcji. Sporadycznie uporządkowanie cząsteczek jest takie, że następuje zrównanie poziomów donorowego i akceptorowego. Zmiana ładunku substratu powoduje powstanie nierównowagowej polaryzacji dielektrycznej wokół niego. Według Marcusa [6] osiąganie równowagowej polaryzacji dielektrycznej odpowiadającej gęstości ładunku produktu reakcji następuje równocześnie z procesem przeniesienia elektronu.

Zakładając że elektroda stanowi sferę o nieskończenie dużym promieniu, energię reorganizacji rozpuszczalnika można przedstawić równaniem:

$$\lambda_0 = ((ne)^2/8\pi\epsilon_0) \times (r^{-1} - 2d^{-1}) \times (\epsilon_{op}^{-1} - \epsilon_s^{-1}) \quad (6)$$

gdzie n , e i ϵ_0 oznaczają odpowiednio liczbę elektronów wymienionych w reakcji, ładunek elektronu i przenikalność dielektryczną próżni, r jest promieniem reagenta, a d jego odległością od powierzchni elektrody w momencie przeniesienia elektronu. Parametr ϵ_{op} oznacza optyczną przenikalność dielektryczną rozpuszczalnika. Przyjmuje się, że w pierwszym przybliżeniu ϵ_{op} jest równe kwadratowi współczynnika załamania światła.

Równanie 6 jest równaniem przybliżonym ze względu na założenia stosowane przy jego wyprowadzeniu. Niektórzy autorzy proponowali uwzględnienie elipsoidalnego kształtu reagenta [32, 33]. W przypadku gdy produktem reakcji elektrodowej są anionorodniki związków nitrowych Peover i Powell proponowali model dwóch sfer o różnej gęstości ładunku [34]. Podobne podejście zaprezentowali także Fawcett i Kharkhats [35], a także Rüssel i Jaenicke w przypadku jednoelektronowej elektroredukcji azyn



[25] i chinonów [29].

Potraktowanie rozpuszczalnika jako ośrodka ciągłego oznacza nieuwzględnienie niejednorodności związanych z oddziaływaniami bliskiego zasięgu pomiędzy cząsteczką reagenta a cząsteczkami rozpuszczalnika (por. [36,37]). Ostatnio Hupp i Weaver [37] zaproponowali uwzględnienie tych oddziaływań na podstawie zależności potencjału redoks układu od takiego parametru rozpuszczalnika, który może być potraktowany jako miara oddziaływań bliskiego zasięgu reagent - rozpuszczalnik np. liczba donorowa DN [38]. W przypadku dyskutowanych przez nich reakcji elektrodowych związków kompleksowych metali przejściowych wartość dodatkowego członu w równaniu 6 oszacowana na podstawie różnicy potencjałów redoks w danym rozpuszczalniku i wartości ekstrapolowanej do DN = 0 nie przekracza 20 % λ_0 . Inne ograniczenie związane z założeniem niezależności statycznej przenikalności dielektrycznej od odległości to nieuwzględnienie zjawiska nasycenia dielektrycznego tzn. obniżenia wartości ϵ_s wokół jonów o dużym ładunku lub cząsteczek o silnym oddziaływaniu specyficznym z cząsteczkami rozpuszczalnika [37]. Analogicznego efektu można się też spodziewać w pobliżu naładowanej powierzchni elektrody (por. [39]).

Marcus [6] postulował także uwzględnienie w równaniu 6 dodatkowego członu związanego z reorganizacją atmosfery jonowej reagenta. W typowych rozpuszczalnikach stosowanych w elektrochemii ($\epsilon_s \gtrsim 30$) wynosi on około 2-3 % λ_0 [15].

Z powyższych rozważań widać ilu czynników nie uwzględnia model oparty na teorii Borna. Warto jednak zauważyć, że wszystkie wymienione powyżej efekty mogą być niewielkie w porównaniu z uwzględnionym w równaniu 6 wpływem sił obrazu na energię reorganizacji rozpuszczalnika. Zgodnie z równaniem 6 w przypadku

reagenta o promieniu 0.4 nm zmiana miejsca reakcji od największego zbliżenia do powierzchni elektrody ($d = r$) do miejsca, w którym wpływ sił obrazu można pominąć powoduje około 10-20 krotny wzrost λ_0 co oznacza wzrost stałej szybkości heterogenego przeniesienia elektronu o prawie dwa rzędy wielkości.

Swobodna energia reakcji heterogenego przeniesienia elektronu ΔG zależy od potencjału elektrody, przy którym prowadzona jest reakcja i od miejsca, w którym znajduje się reagent w momencie przeniesienia elektronu:

$$\Delta G = nF \Delta E + w_i - w_f \quad (7)$$

W równaniu 7 w_i i w_f oznaczają odpowiednio pracę elektryczną przeniesienia jednego mola substancji Ox i Red do miejsca reakcji, n jest liczbą wymienianych elektronów, F stałą Faradaya natomiast ΔE jest różnicą potencjałów pomiędzy tym, przy którym prowadzona jest reakcja E , a potencjałem standardowym redoks układu E^0 , $\Delta E = E - E^0$. Jeśli substancje Ox i Red nie adsorbują się specyficznie na powierzchni elektrody, a potencjał w miejscu reakcji wynosi ϕ_r można w_i i w_f opisać równaniami:

$$w_i = Z_{Ox} F \phi_r \quad (8)$$

$$w_f = Z_{Red} F \phi_r = (Z_{Ox} - n) F \phi_r \quad (9)$$

gdzie Z_{Ox} i Z_{Red} oznaczają odpowiednio stopnie utlenienia Ox i Red.

Podstawiając ΔG z równania 7 do równania 3 otrzymuje się

$$\Delta G^\ddagger = \lambda/4 + (w_i + w_f + nF \Delta E)/2 + (w_i + w_f + nF \Delta E)^2/4\lambda \quad (10)$$

Przy niewielkich nadnapięciach ΔE spełniony jest warunek $\lambda \gg \Delta E$ co pozwala zaniedbać ostatni człon w równaniu 10.

$$\Delta G^\ddagger = \lambda/4 + (w_i + w_f + nF \Delta E)/2 \quad (11)$$

Korzystając z równań 8 i 9 można ΔG^\ddagger opisać następującym równaniem:

$$\Delta G^\ddagger = \lambda/4 + 1/2((2Z_{Ox} - n)F\phi_r + nF\Delta E) \quad (12)$$

Gdy reakcja biegnie przy potencjale standardowym redoks układu ($\Delta E = 0$) i jest spełniony warunek $\phi_r = 0$, wtedy $\Delta G = 0$. Zgodnie z modelem Marcusa (rys. 3) odpowiada to sytuacji gdy w stanie równowagi energie oscylatorów harmonicznym reprezentujących stany Ox i Red są jednakowe. Wówczas swobodna energia aktywacji zależy jedynie od energii reorganizacji:

$$\Delta G_o^\ddagger = \lambda/4 \quad (13)$$

i określa się ją jako wartość standardową.

Równanie 12, opisujące wpływ potencjału elektrody i potencjału w miejscu reakcji na swobodną energię aktywacji heterogennego przeniesienia elektronu można zapisać nieco inaczej:

$$\Delta G^\ddagger = \lambda/4 + 1/2 \times nF(\Delta E - \phi_r) + Z_{Ox}F\phi_r \quad (14)$$

Podobne równanie otrzymał Delahay na podstawie teorii absolutnych szybkości reakcji [40,41]:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_o^\ddagger + \alpha nF(\Delta E - \phi_r) + Z_{Ox}F\phi_r \quad (15)$$

W równaniu tym występuje współczynnik α - katodowy współczynnik przejścia zależny od symetrii bariery aktywacyjnej. Gdy jest ona symetryczna α wynosi 0.5. Korzystając z modelu Marcusa można opisać współczynnik przejścia biorąc pod uwagę, że z definicji α odpowiada zmianie ΔG^\ddagger przy zmianie nadnapięcia:

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \Delta G} = \frac{2(\lambda + 4 \Delta G)}{4 \lambda} = 1/2 + \Delta G/2\lambda = 1/2 + \frac{nF(\Delta E - \phi_r)}{2\lambda} \quad (16)$$

Zgodnie z powyższym równaniem w przypadku niewielkich nad napięć ($nF(\Delta E - \phi_r) \ll \lambda$) współczynnik przejścia powinien być zbliżony do 0.5 natomiast przy większych nad napięciach powinien liniowo zależeć od ΔE (por. [42]).

Równania 8-12 i 14-16 są słuszne dla reakcji elektrowsprowadzenia. Analogiczne można wyprowadzić dla reakcji elektrooksydowania.

I.1.4. Częstość osiągnięcia stanu przejściowego

I.1.4.1. Model zderzeniowy

Marcus założył, że częstość osiągnięcia stanu przejściowego w reakcji przeniesienia elektronu jest równa częstości z jaką cząsteczki substratów osiągną płaszczyznę reakcji zdefiniowaną jako miejsce, w którym reakcja zachodzi z prawdopodobieństwem równym jedności [6]. Przyjął, że jest ona równa częstości zderzeń sprężystych w stanie gazowym:

$$Z = (k_B T / 2 \pi m)^{1/2} \quad (17)$$

W równaniu 17, m oznacza masę reagenta.

Stosowanie powyższego równania do reakcji przebiegających w fazie gazowej stanowi grube przybliżenie. W roztworze, częstość zderzeń sferycznych cząsteczek z płaską powierzchnią jest kontrolowana przez dyfuzję [43]:

$$Z = 3D/2L \quad (18)$$

W tym przypadku częstość zderzeń zależy od współczynnika dyfuzji reagenta, D i tzw. „odległości pojedynczego skoku”, L tzn. takiej

jaką musi pokonać cząsteczka poruszająca się pomiędzy najbliższymi sobie wolnymi miejscami w strukturze rozpuszczalnika. Wartości Z oszacowane na podstawie równania 18 są nieco niższe niż w przypadku równania 17 (por. [44]).

Stosowanie równań 17 i 18 do opisu częstości osiągnięcia stanu przejściowego w reakcji przeniesienia elektronu było kwestionowane z innych powodów (por. [44]). W fazach skondensowanych, w przeciwieństwie do fazy gazowej, aktywacja może nastąpić nie tylko poprzez przeniesienie energii translacyjnej, ale także poprzez przeniesienie energii oscylacyjnej cząsteczek rozpuszczalnika z głębi roztworu na poziomy oscylacyjne cząsteczek rozpuszczalnika znajdujących się w bezpośrednim otoczeniu reagenta (oddziaływanie zewnątrzsferowe) lub na poziomy elektronowe cząsteczki reagenta (oddziaływanie wewnątrzsferowe) [11,22]. W modelu zderzeniowym zakłada się, że przeniesienie elektronu następuje gdy reagent znajduje się w określonej płaszczyźnie równoległej do powierzchni elektrody. Na podstawie rozważań Marcusa [45] dotyczących homogennej reakcji przeniesienia elektronu można się spodziewać, że zachodzi ono z dużym prawdopodobieństwem w pewnym przedziale odległości od powierzchni elektrody.

I.1.4.2. Model stanu poprzedzającego reakcję^{*})

Odmienny opis częstości osiągnięcia stanu przejściowego został zaproponowany przez Northa [46] dla reakcji homogennej i wykorzystany przez Hoppa i Weavera [44] do opisu reakcji heterogennej przeniesienia elektronu.

^{*}) angielski termin: encounter preequilibrium model

Autorzy ci rozważają proces dwuetapowy, w którym pierwszym etapem jest przeniesienie substratu do strefy reakcyjnej znajdującej się w pobliżu elektrody. Obejmuje ona przedział odległości od powierzchni elektrody w którym prawdopodobieństwo przeniesienia elektronu jest znaczne (patrz wyżej, por. [45]). W przypadku reakcji adiabatycznej w płaszczyźnie największego zbliżenia do powierzchni elektrody, jej grubość oszacowano na 60 pm [16,44]. Drugi etap reakcji to przeniesienie elektronu pomiędzy cząsteczką znajdującą się w strefie reakcyjnej czyli w tzw. stanie poprzedzającym reakcję, a elektrodą. Sumaryczna stała szybkości k jest iloczynem stałej równowagi tworzenia stanu poprzedzającego reakcję K oraz stałej szybkości reakcji jednocząsteczkowej k_{un} :

$$k = K k_{un} \quad (19)$$

W reakcji heterogenego przeniesienia elektronu stała równowagi K zależy od grubości strefy reakcyjnej δr i pracy przeniesienia cząsteczki reagenta z głębi roztworu do strefy reakcyjnej w_i (patrz równanie 8):

$$K = \delta r \exp(-w_i/RT) \quad (20)$$

Wartość w_i można oszacować na podstawie teorii Guy-Chapmana (patrz rozdział I.1.5.2).

Stałą szybkości reakcji jednocząsteczkowej k_{un} można opisać równaniem [2]:

$$k_{un} = \kappa \Gamma \nu \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (21)$$

gdzie Γ oznacza współczynnik tunelowania jąder zaś ΔG^\ddagger jest swobodną energią aktywacji przeniesienia elektronu w stanie poprzedzającym reakcję. Współczynnik ν oznacza efektywną

częstość z jaką w stanie poprzedzającym reakcję osiągnana jest taka konfiguracja układu, przy której następuje przeniesienie elektronu. W teorii stanu przejściowego można ν opisać równaniem [22,47]:

$$\nu = ((\nu_0^2 \lambda_0 + \nu_i^2 \lambda_i) / (\lambda_0 + \lambda_i))^{1/2} \quad (22)$$

gdzie ν_0 i ν_i oznaczają odpowiednio częstości reorganizacji cząsteczek rozpuszczalnika oraz zmiany długości wiązań i stałych siłowych w cząsteczce reagenta.

Swobodna energia aktywacji heterogennego przeniesienia elektronu ΔG^\ddagger jest związana ze swobodną energią aktywacji reakcji ze stanu poprzedzającego reakcję ΔG^* równaniem:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^* + w_i \quad (23)$$

Korzystając z równań 19-23, zakładając, że w przypadku reakcji heterogennej podobnie jak w homogennej $\Gamma \approx 1$ [2] można czynnik przedeksponencjalny A w równaniu 2 opisać następującym równaniem:

$$A = \delta r \nu \quad (24)$$

Oznacza ono, że w opisywanym modelu częstość osiągnięcia stanu przejściowego zależy od grubości strefy reakcyjnej i efektywnej częstości reorganizacji układu. Taki opis ma inny sens fizykochemiczny niż model zderzeniowy ponieważ uwzględnia on przenoszenie energii pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika oraz między nimi, a cząsteczką reagenta w procesie aktywacji. Oszacowana według równania 24 wartość A jest wyższa niż w przypadku modelu zderzeniowego i zbliżona do częstości oscylacji wewnątrzcząsteczkowych reagenta natomiast w niewielkim stopniu zależna od częstości reorganizacji rozpuszczalnika (por. [44]).

I.1.4.3. Model uwzględniający wpływ dynamiki molekularnej rozpuszczalnika

Jak już wspomniano we wstępie pojawiające się w ostatnich latach teoretyczne rozważania dotyczące przeniesienia ładunku wskazują, że dynamika molekularna rozpuszczalnika istotnie wpływa na jego kinetykę [48-53]. W odróżnieniu od podejścia Marcusa [6] (patrz rozdział I.1.3) autorzy powyższych prac przyjęli, że przenikalność dielektryczna rozpuszczalnika ϵ zależy od częstości ω przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego \vec{E} [54]:

$$\epsilon(\omega) - 1 = (\epsilon_s - 1) / (1 - i\omega\tau_D) \quad (25)$$

Uwzględnienie takiej zależności było także postulowane wcześniej przez Lewicza i Dogonadze [7,8].

Występujący w równaniu 25 parametr τ_D oznacza czas relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika. Jest to wielkość charakterystyczna dla danej substancji. Jeśli równanie 25 jest spełnione, zależność polaryzacji dielektrycznej rozpuszczalnika \vec{P} od czasu t można przedstawić równaniem [52]:

$$\vec{P} \exp(i\omega t) = ((\epsilon(\omega) - 1) E / 4\pi) \exp(i\omega t) \quad (26)$$

Oznacza to, że przy wysokich częstościach pola elektrycznego, większych niż częstość reorientacji cząsteczek rozpuszczalnika ten ostatni proces może hamować zmianę polaryzacji dielektrycznej rozpuszczalnika. Ma to ważne konsekwencje w przypadku przeniesienia ładunku ponieważ reorientacja cząsteczek rozpuszczalnika może hamować zmianę polaryzacji dielektrycznej z jej wartości nierównowagowej na taką jaka odpowiada gęstości ładunku produktu reakcji. Proces ten może być stadium decydują-

cym o szybkości reakcji i jest tym szybszy im krótszy jest czas relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika. Jest to istotna różnica w stosunku do podejścia Marcusa, który postulował osiągnięcie równowagowej polaryzacji dielektrycznej równocześnie z procesem przeniesienia ładunku (patrz rozdział I.1.3).

Rola dynamiki molekularnej w procesie heterogenego przeniesienia elektronu została ostatnio przedyskutowana przez Weavera i współpracowników [20,21] oraz przez Zusmana [66]. Gdy reorganizacja cząsteczki w czasie przeniesienia elektronu jest niewielka ($\nu \approx \nu_0$), a swobodna energia reakcji jest równa zeru można efektywną częstość osiągnięcia stanu przejściowego opisać równaniem [48,49,51]:

$$\nu \approx \nu_0 = \tau_L^{-1} (\lambda_0 / 16\pi RT)^{1/2} \quad (27)$$

gdzie λ_0 jest energią reorganizacji rozpuszczalnika natomiast τ_L jest czasem relaksacji dielektrycznej podłużnej zdefiniowanym następująco:

$$\tau_L = \tau_D \epsilon_\infty / \epsilon_s \quad (28)$$

gdzie ϵ_∞ oznacza przenikalność dielektryczną rozpuszczalnika mierzona przy wysokich częstościach pola elektrycznego. Jej wartość jest 1.5-4 krotnie wyższa od n_D^2 .

Równanie 27 jest spełnione gdy reorientacja cząsteczki rozpuszczalnika pod wpływem zmiennego pola elektrycznego nie jest hamowana przez jej rotację termiczną [21,52]. Sugerowano, że efekt ten może być znaczny w przypadku rozpuszczalników o krótkich czasach relaksacji: acetonitryl, aceton, chlorek metylenu [21,52].

Wartości ν obliczone według równania 27 są o rząd wielkości niższe niż ν obliczone na podstawie równania 22. Należy

zauważyć, że efektywna częstość obliczana na podstawie teorii stanu przejściowego związana jest z szybkością przechodzenia przez barierę aktywacyjną, natomiast uwzględnienie wpływu relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika uzależnia ν od szybkości osiągnięcia bariery aktywacyjnej.

Zgodnie z formalizmem przyjętym w modelu stanu poprzedzającego reakcję można częstość osiągnięcia przejściowego opisać równaniem:

$$A = \delta r \tau_L^{-1} (\lambda_s / 16 \pi RT)^{1/2} \quad (29)$$

Z równania 29 wynika, że w przypadku spełnienia przedstawionych wyżej założeń częstość osiągnięcia stanu przejściowego jest określona przez szybkość reorientacji cząsteczek rozpuszczalnika.

Powyżej prezentowane podejście stanowi istotny postęp w próbach zrozumienia mechanizmu przeniesienia elektronu zarówno ze względu na uwzględnienie dynamiki molekularnej rozpuszczalnika jak i ze względu na wniosek końcowy, niespodziewany z punktu widzenia teorii stanu przejściowego.

I.1.5. Wpływ elektrolitu podstawowego na stałą szybkości reakcji heterogennej przeniesienia elektronu

I.1.5.1. Uwagi wstępne

Z równań 12,14,15 wynika, że różnica pomiędzy potencjałem standardowym redoks danego układu, a potencjałem, przy którym prowadzona jest reakcja elektrodowa wpływa na jej szybkość. Różnica ta zależy od potencjału przyłożonego z zewnętrznego źródła napięcia oraz od rodzaju i stężenia elektrolitu podstawowego. Wpływ elektrolitu podstawowego następuje poprzez wartość potencjału w miejscu reakcji ϕ_r wynikającą z obecności

podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda-roztwór elektrolitu oraz poprzez zmianę potencjału redoks układu spowodowaną asocjacją jonów elektrolitu podstawowego z produktem reakcji elektrodowej.

I.1.5.2. Wpływ budowy warstwy podwójnej

Reakcje heterogenne przeniesienia elektronu zachodzą w pobliżu granicy faz elektroda-roztwór elektrolitu. W tym obszarze potencjał istotnie zależy od odległości od powierzchni elektrody. W miejscu, w którym znajduje się reagent w momencie przeniesienia elektronu wartość potencjału jest określona jako ϕ_r . Zgodnie z koncepcją Frumkina [55] przyjmuje się, że miejsce reakcji znajduje się w odległości największego zbliżenia solwatowanych jonów elektrolitu podstawowego do powierzchni elektrody w tzw. zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza. Potencjał w tym miejscu, tzw. potencjał ϕ_2 można obliczyć na podstawie teorii Guy-Chapmanna [55]. W przypadku elektrolitów symetrycznych zależność pomiędzy ϕ_2 , a ładunkiem jonów w warstwie rozmytej q_d jest następująca:

$$q_d = (8 \epsilon_s \epsilon_0 RT C_E)^{1/2} \sinh (zF\phi_2/2RT) \quad (30)$$

W powyższym równaniu z oznacza ładunek jonów, a C_E stężenie elektrolitu podstawowego. Gdy jony elektrolitu podstawowego nie adsorbują się specyficznie na powierzchni elektrody q_d jest równe gęstości ładunku elektrody z przeciwnym znakiem. Można więc q_d obliczyć korzystając z eksperymentalnych wartości pojemności różniczkowej warstwy podwójnej C :

$$q_d = - \int_0^E C dE \quad (31)$$

W równaniu 31, E oznacza potencjał elektrody, przy którym obliczamy q_d , mierzony względem potencjału zerowego ładunku.

Ze względu na przyjęte założenia obliczanie ϕ_2 na podstawie teorii Guy-Chapmanna ograniczone jest do rozcieńczonych roztworów elektrolitów. Uwzględnienie oddziaływań pomiędzy jonami elektrolitu podstawowego w warstwie podwójnej może prowadzić do niższych wartości ϕ_2 niż wyznaczone według równań 30, 31 (por. [56]). Różnica ta jest tym większa im większe jest stężenie elektrolitu podstawowego, wyższy ładunek jego jonów i wyższy ładunek elektrody.

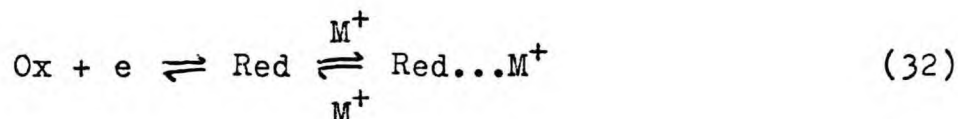
Przyjęcie założenia, że przeniesienie elektronu następuje w momencie gdy reagent znajduje się w zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza może być nieuzasadnione w przypadku dużej różnicy rozmiarów reagenta i elektrolitu podstawowego. Szczególne wątpliwości budzi stosowanie poprawki Frumkina w przypadku elektrolitów zawierających kationy czterobutyloamoniowe i większe [34,39,57-61]. Sugerowano, że w tych warunkach płaszczyzna reakcji nie odpowiada zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza [39,57-59]. Stosowanie równania 30 do obliczania potencjału ϕ_2 w tych elektrolitach może być niepoprawne szczególnie przy bardzo ujemnych ładunkach elektrody (por. [59,60]) ze względu na ich adsorpcję na elektrodzie rtęciowej z rozpuszczalników aprotycznych [62,63].

Przy uwzględnianiu wpływu warstwy podwójnej na kinetykę heterogennego przeniesienia elektronu należałoby także uwzględnić wpływ grubości warstwy reakcyjnej (patrz rozdział I.1.4).

I.1.5.3. Wpływ asocjacji reagentów z jonami elektrolitu podstawowego

Tworzenie się asocjatyw jonowych z produktem reakcji

elektrodowej można w przypadku procesu redukcji opisać równaniem:



Opisuje ono tworzenie się asocjatu typu 1:1, tzw. pary jonowej produktu redukcji obojętnej cząsteczki z jednododatnim kationem M^+ . Związane z tym procesem przesunięcie potencjału redoks $\Delta E = E - E^0$ zależy od aktywności jonów tworzących asocjat, jego stechiometrii oraz trwałości określonej przez stałą asocjacji K_{as} . Można je oszacować na podstawie zależności zaproponowanych przez de Forda i Hume'a [64] do opisu wpływu reakcji kompleksowania na potencjały redoks. W przypadku pary jonowej 1:1 spełnione jest następujące równanie [65]:

$$E = (RT/F) \ln(1 + K_{as} C_E) \quad (33)$$

Kierunek przesunięcia potencjału redoks zależy od tego czy asocjacji ulega substrat czy produkt reakcji elektrodowej.

Efekt taki obserwowano w przypadku elektroredukcji związków aromatycznych: nitrozwiązków [66-68] czy związków karbonylowych [69-71] w roztworach elektrolitów zawierających kationy metali alkalicznych. Dla szeregu układów wartość ΔE jest proporcjonalna do potencjału jonowego kationu [72]. Efekt ten obserwowano także w przypadku reakcji elektROUTLENIEIA i elektroredukcji związków kompleksowych metali przejściowych [73].

Przesunięcie potencjału redoks ΔE i towarzysząca mu zmiana potencjału w miejscu reakcji powoduje zmianę swobodnej energii aktywacji reakcji, a więc i obserwowanej stałej szybkości reakcji elektrodowej. Gdy tworzy się trwała para jonowa

($K_{as}C_E \ll 1$) pomiędzy produktem elektroredukcji, a kationem elektrolitu podstawowego jego rodzaj może wpływać na szybkość etapu określającego szybkość reakcji natomiast nie wpływa na szybkość reakcji heterogennego przeniesienia elektronu [74,75]. Wtedy obserwowaną stałą szybkości k_s^{ob} można opisać równaniem:

$$\ln k_s^{ob} = \ln k_s - (\alpha F/RT)\phi_r + (\alpha F/RT) \Delta E \quad (34)$$

Zależność taką stwierdzono eksperymentalnie w przypadku jednoelektronowej elektroredukcji nitromezytylenu w dwumetyloformamidzie zawierającym nadchlorany czterobutyloamoniowy, potasowy, sodowy i litowy [75].

I.2. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę przeniesienia elektronu

I.2.1. Uwagi wstępne

W próbach opisu reakcji przeniesienia elektronu, którym nie towarzyszy absorpcja lub emisja promieniowania, rozpuszczalnik traktowano jako ośrodek ciągły oddziaływujący z reagentem siłami dalekiego zasięgu. Przeniesieniu elektronu towarzyszy zmiana polaryzacji dielektrycznej wokół reagentów na taką jaka odpowiada gęstości ładunku produktu reakcji. Przy założeniu, że proces ten następuje równocześnie z przeniesieniem elektronu częstość osiągnięcia stanu przejściowego nie zależy z definicji (model zderzeniowy) lub praktycznie nie zależy (model równowagi przed reakcją) od rodzaju rozpuszczalnika. Zależy natomiast od niego wysokość bariery aktywacyjnej ΔG^\ddagger . W tym przypadku należy oczekiwać liniowej zależności logarytmu stałej szybkości k_s od parametru polarności rozpuszczalnika

$$(\epsilon_{op}^{-1} - \epsilon_s^{-1}):$$

$$\ln k_s \sim (\epsilon_{op}^{-1} - \epsilon_s^{-1}) \quad (35)$$

W typowych rozpuszczalnikach stosowanych w elektrochemii wartość $(\epsilon_{op}^{-1} - \epsilon_s^{-1})$ zawiera się w granicach 0.3 - 0.5 (patrz Tabela 1). Oznacza to, że stała szybkości k nie powinna istotnie zależeć od rodzaju rozpuszczalnika.

Gdy struktura reagenta nie zmienia się istotnie, a szybkość zmiany polaryzacji dielektrycznej rozpuszczalnika towarzysząca procesowi przeniesienia elektronu jest kontrolowana przez szybkość reorientacji jego cząsteczek, częstość osiągania stanu przejściowego istotnie zależy od rodzaju rozpuszczalnika (model uwzględniający dynamikę molekularną rozpuszczalnika).

W takim przypadku ze względu na niewielki zakres zmian energii reorganizacji rozpuszczalnika λ_o należy oczekiwać w przybliżeniu liniowej zależności stałej szybkości od odwrotności czasu relaksacji dielektrycznej podłużnej rozpuszczalnika:

$$k_s \sim \tau_L^{-1} \quad (36)$$

W typowych rozpuszczalnikach stosowanych w elektrochemii τ_L zmienia się kilkudziesięciokrotnie (patrz Tabela 1), należy więc oczekiwać znacznej zależności k od rodzaju rozpuszczalnika.

Jak już stwierdzono w rozdziale I.1.3. w powyższym podejściu nie uwzględniony jest wpływ oddziaływań bliskiego zasięgu reagent-rozpuszczalnik na szybkość przeniesienia elektronu.

W takim przypadku proponowano opis wpływu rozpuszczalnika na szybkość reakcji za pomocą modelu półempirycznego w którym zakłada się że oddziaływania reagent-rozpuszczalnik są oddziaływaniami typu donor-akceptor (por. [76]). Ostatnio Jaworski [77] zaproponował równanie opisujące wpływ rozpuszczalnika na kine-

tykę reakcji elektrodowych przy pomocy dwóch parametrów, liczb: donorowej DN i akceptorowej AN.

I.2.2. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę reakcji elektrodowych

Opublikowano niewiele prac poświęconych badaniu wpływu rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę heterogennego przeniesienia elektronu. Zazwyczaj badania prowadzono w dwóch rozpuszczalnikach niewodnych: acetonitrylu ACN i dwumetyloformamidzie DMF. Stwierdzono że reakcje przebiegają szybciej w ACN niż w DMF, a więc inaczej niż należałoby tego oczekiwać na podstawie teorii Marcusa [75,78,79]. Efekt ten usiłowano tłumaczyć większą odległością miejsca reakcji w ACN niż w DMF [79] co wydaje się trudne do uzasadnienia. Sharp badając reakcje elektrodowe związków chinoidowych w czterech rozpuszczalnikach [78] zaobserwował inną zależność standardowej stałej od rodzaju rozpuszczalnika niż wynikałoby to z teorii Marcusa. Próbował on korelować k_s z momentami dipolowymi rozpuszczalnika. Rüssel i Jaenicke [29,80] zaobserwowali w przybliżeniu liniową zależność $\ln k_s$ jednoelektronowej elektroredukcji chinonów od parametru polarności rozpuszczalnika w przypadku rozpuszczalników o dużej statycznej przenikalności dielektrycznej. Wartości k_s mierzone w pozostałych rozpuszczalnikach gdzie wartość parametru $(\epsilon_{op}^{-1} - \epsilon_s^{-1})$ była niższa niż 0.4 były znacznie niższe niż tego należałoby oczekiwać na podstawie zależności 34. Efekt ten próbowano tłumaczyć tworzeniem się par jonowych kationu elektrolitu podstawowego z tworzącym się w reakcji anionorodnikiem co może prowadzić do zwiększenia energii aktywacji reakcji. Brak korelacji 34 stwierdzili także Fawcett i Jaworski

[60] badając wpływ rodzaju rozpuszczalnika na szybkość jednoelektronowej elektroredukcji parawucyjanobenzenu i antracenu. Zaobserwowali oni liniową zależność $\ln k_s$ i liczby akceptorowej AN [38] danego rozpuszczalnika.

Wpływ oddziaływań bliskiego zasięgu pomiędzy reagentem a cząsteczkami rozpuszczalnika był często podkreślany w reakcjach, w których następuje znaczna zmiana pierwszej sfery solwatacyjnej substratu, a więc duży udział λ_1 w swobodnej energii aktywacji reakcji. W przypadku elektroredukcji jonów Cd^{2+} do amalgamatu zwracano uwagę na rolę solwatacji, ale sam wpływ rodzaju rozpuszczalnika pozostawał niejasny [81]. Diggle i Parker [82] oraz Barański i Fawcett [83] zaobserwowali liniową zależność $\ln k_s$ elektroredukcji jonów metali alkalicznych do odpowiednich amalgamatów od standardowej swobodnej energii solwatacji substratu reakcji. Tłumaczono to jako wynik liniowej zależności swobodnej energii aktywacji reakcji elektrodowej i swobodnej energii solwatacji. Barański i Fawcett zwrócili także uwagę na zależność pomiędzy k_s , a liczbą donorową rozpuszczalnika [83]. Podobną korelację zaobserwowano także w przypadku układów $\text{Eu}^{3+/2+}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ i $\text{Co}(\text{en})_3^{3+/2+}$ [18,84].

Kapturkiewicz i Behr zauważyli, że standardowa stała szybkości jednoelektronowego elektrootlenienia i elektroredukcji kompleksów salenowych metali przejściowych jest tym większa im mniejsza jest lepkość rozpuszczalnika η [85]. Zakładając za Debye'm, że cząsteczka jest kulą o promieniu r , której obrót jest hamowany przez lepkość rozpuszczalnika, można czas relaksacji dielektrycznej opisać równaniem [54]:

$$\tau_D = 4 \pi \eta r^3 / k_B T \quad (37)$$

Powyższa obserwacja jest więc zrozumiała z punktu widzenia teorii uwzględniających wpływ dynamiki molekularnej rozpuszczalnika na szybkość przeniesienia elektronu. Podobną zależność standardowej stałej szybkości od lepkości zauważono w przypadku układów $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ oraz $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{0/+1}$ w roztworach o różnym stężeniu cukrów, odpowiednio w wodzie i w dwumetylo-sulfotlenku [86].

W następnej pracy Kapturkiewicz i Behr [37] przedstawili liniową zależność swobodnej energii aktywacji badanych reakcji elektrodowych i swobodnej energii aktywacji relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika. Na podstawie danych literaturowych wykazali także, że podobne zależności występują także w przypadku elektroredukcji paradwucyjanobenzenu i elektroutlenienia ferrocenu. Wpływ dynamiki molekularnej rozpuszczalnika na szybkość heterogennego przeniesienia elektronu zaobserwowano także w przypadku reakcji elektrodowych cyklopentadienyłowych i arenowych kompleksów metali przejściowych [20,21]. Na jej znaczenie wskazują także wyniki innych autorów [83,89].

I.2.3. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę homogenego przeniesienia elektronu

W przypadku reakcji homogenego przeniesienia elektronu wydaje się, że zależnie od przyjętego modelu można oczekiwać podobnych co w reakcji heterogennej zależności stałej szybkości od rodzaju rozpuszczalnika.

Kowert i współpracownicy zaobserwowali brak korelacji pomiędzy logarytmem stałej szybkości wymiany elektronu pomiędzy cząsteczką benzonitrylu, i jego anionorodnikiem, a parametrem polarności rozpuszczalnika $(\epsilon_{\text{op}}^{-1} - \epsilon_{\text{s}}^{-1})$ [90]. Zależność taką

zaobserwowano w przypadku wymiany elektronu pomiędzy 1,4-fenylenodwuaminami i odpowiednimi kationorodnikami [27] oraz w układach $\text{Ru}(\text{hfacac})^{+3/+2}$ [91] oraz $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{Cr}^{0/-1}$ [92].

Warto zauważyć, że standardowa stała szybkości heterogennego przeniesienia elektronu w tym ostatnim układzie inaczej zależy od rodzaju rozpuszczalnika, jest tym większa im krótszy jest czas relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika [20,21].

Z kolei szybkość homogennej wymiany elektronu w układzie $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{0/+1}$ praktycznie nie zależy od rodzaju rozpuszczalnika [19]. Ostatnio zaobserwowano, że szybkość wymiany elektronu pomiędzy cząsteczką czterocyjanochinodwumetanu, a jego anionorodnikiem jest tym mniejsza im większa jest lepkość rozpuszczalnika co mogłoby wskazywać na wpływ relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika na kinetykę tej reakcji [28].

I.3. Cel pracy i wybór badanych układów

I.3.1. Cel pracy

Z przedstawionych powyżej rozważań wynika, że na podstawie zależności szybkości reakcji elektrodowej od rodzaju rozpuszczalnika można określić, które z jego właściwości w decydujący sposób wpływają na jej kinetykę. Ponadto wyznaczenie zależności standardowej stałej szybkości od parametrów właściwości rozpuszczalnika, które mogą decydować o kinetyce procesu winno pozwolić na wybór modelu opisującego reakcję heterogennego przeniesienia elektronu.

Z punktu widzenia analizy wpływu rozpuszczalnika na szybkość przeniesienia elektronu najbardziej interesujące są reakcje, w których następuje niewielka zmiana struktury reagentów

gdyż głównym czynnikiem wpływającym na ich szybkość jest reorganizacja rozpuszczalnika. Do takich reakcji należy elektroredukcja lub elektROUTLENIE zWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH DO ODPOWIEDNICH ANIONO- lub kationorodników oraz reakcje elektrodowe niektórych kompleksów metali przejściowych z ligandami organicznymi. Badaniami wpływu rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę takich reakcji zajmowało się niewielu badaczy [20,21,29,60,80,85,87], przy czym większość wyników opublikowano w trakcie wykonywania niniejszej pracy [20,21,29,80,87].

Zakres parametrów opisujących istotne z teoretycznego punktu widzenia właściwości rozpuszczalnika: parametr polarności, czas relaksacji dielektrycznej podłużnej, liczba donorowa i akceptorowa nie był zbyt szeroki co nie pozwala na wyciągnięcie rozstrzygających wniosków.

Celem niniejszej pracy jest dokonanie wyboru, w oparciu o specjalnie w tym celu zgromadzone dane doświadczalne sposobu opisu roli rozpuszczalnika w reakcji heterogennej przeniesienia elektronu. W tym celu nieodzowne wydało się zbadanie w rozpuszczalnikach różniących się istotnie swoimi właściwościami reakcji elektrodowych:

- przebiegających na elektrodzie rtęciowej w takim zakresie potencjałów, w którym wpływ warstwy podwójnej można uwzględnić w prosty sposób
- takich, których mechanizm jest jednakowy w rozpuszczalnikach aprotycznych i tworzących wiązania wodorowe.

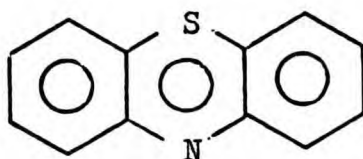
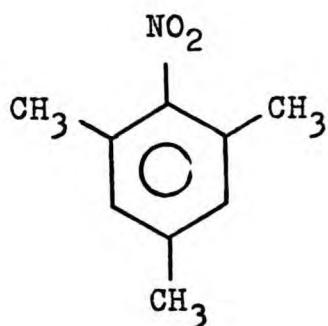
Wydaje się ponadto, że wnioski dotyczące kinetyki reakcji heterogennej przeniesienia elektronu można wykorzystać do analizy danych literaturowych dotyczących kinetyki homogennej wymiany elektronu. Temu zagadnieniu poświęcona jest część dyskusji wyników.

I.3.2. Wybór reakcji modelowych

Z przedstawionych w poprzednich rozdziałach rozważań wynikają następujące kryteria wyboru reakcji modelowych:

- 1) Cząsteczki Red i Ox powinny w czasie biegu reakcji pozostać w roztworze. Reakcja nie powinna przebiegać z przejściem reagenta przez granicę faz lub adsorpcją Red czy Ox na powierzchni elektrody.
- 2) Badana reakcja powinna być jednoelektronowa, której substrat i produkt tworzą układy +1/0 lub 0/-1. W takim przypadku najmniejszy jest wpływ efektów związanych z warstwą podwójną i parowaniem jonowym.
- 3) Mechanizm reakcji powinien być niezależny od rodzaju rozpuszczalnika.
- 4) Reorganizacja reagenta w czasie reakcji powinna być niewielka ($\lambda_1 \ll \lambda$).

Powyższe kryteria spełniają m.in. reakcje redoks związków aromatycznych, a szczególnie węglowodorów aromatycznych. Reakcje elektrodowe tych związków są jednak bardzo szybkie i otrzymanie wiarygodnych danych kinetycznych jest w obecnej chwili bardzo trudne czy nawet niemożliwe. Poza tym reakcje te zachodzą na elektrodzie o znacznym ładunku dodatnim lub ujemnym co może utrudnić uwzględnienie wpływu warstwy podwójnej na ich kinetykę. Wybrano więc do badań związki aromatyczne podstawowe: nitromezitylen NM (1-nitro,2,4,6-trójmetylobenzen) i 1,4-fenylenodwuaminę PPD oraz związek heterocykliczny fenotiazynę



NM ulega na elektrodzie rtęciowej reakcji elektroredukcji w roztworach ACN i DMF do anionorodnika NM^- [34,42,57,75]:



Wyznaczono również standardową stałą szybkości reakcji 38 w tych rozpuszczalnikach [34,42,57,75]. Reakcja ta przebiega przy ładunku elektrody $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ gdzie raczej nie należy się spodziewać adsorpcji elektrolitu podstawowego, co pozwala na uwzględnienie wpływu warstwy podwójnej poprzez poprawkę Frumkina.

PNT ulega na elektrodzie platynowej reakcji elektrotlenienia do kationorodnika PNT^+ w rozpuszczalnikach aprotycznych i tworzących wiązania wodorowe [93]:



PPD ulega na elektrodzie platynowej elektrotlenieniu do kationorodnika PPD^+ w roztworach ACN [94-96]:



Analogiczna reakcja homogenna została zbadana w pięciu rozpuszczalnikach aprotycznych [27] co może pozwolić na porównanie wpływu rodzaju rozpuszczalnika na szybkość reakcji homoi heterogennej.

I.3.3. Wybór rozpuszczalników

Do badań wybrano rozpuszczalniki różniące się istotnie takimi właściwościami jak zdolność do solwatowania kationów i anionów, możliwość tworzenia w niektórych przypadkach wiązań wodorowych oraz takimi parametrami jak statyczna i optyczna przenikalność dielektryczna oraz czas relaksacji dielektrycznej. Niektóre parametry stosowanych w niniejszej pracy rozpuszczalników przedstawione są w Tabeli 1.

Tabela 1

Wybrane parametry stosowanych w niniejszej pracy rozpuszczalników: parametr polarności $(\epsilon_{op}^{-1} - \epsilon_s^{-1})$, lepkość η , czas relaksacji dielektrycznej podłużnej τ_L , liczba donorowa DN i akceptorowa AN w temperaturze 298 K

rozpuszczalnik		$(\epsilon_{op}^{-1} - \epsilon_s^{-1})^a$	$\eta / \text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}^b$	τ_L / ps^c	DN ^d	AN ^d	ref. ^e
acetonitryl	ACN	0.526	0.325 ^f	0.2	14.1	18.1	100
aceton	AC	0.493	0.295 ^f	0.3	17.0	12.5	101
chlerek metylenu	CH ₂ Cl ₂	0.380	0.393 ^f	0.4		20.4	29
nitroetan	NE	0.481	0.63	0.4			102
dwumetyloformamid	DMF	0.462	0.796	1.3	26.0	16.0	103
dwumetyloacetamid	DMA	0.437	0.92	1.4	27.8	13.6	104
dwumetylosulfotlenek	DMSO	0.437	2.003 ^f	2.4	29.8	19.3	103
węglan propylenu	PC	0.481	2.53	2.6	15.1	18.3	105
tetrahydrofuran	THF	0.372	0.46	3.3	20.0		106
nitrobenzen	NB	0.390	1.81		4.4	14.8	66
sulfolan	TMS	0.432	9.87 ^f	6.5 ^g	14.8	18.2	

c. d. tabeli 1

1	2	3	4	5	6	7
sześciometylofosfotrójamid HMPT	0.437	3.25	8.9	38.8	10.6	103
N-metyloformamid NMF	0.484	1.65	6.1	27.0	32.1	107
metanol MeOH	0.536	0.445	3.3	19.1	41.5	108
etanol EtOH	0.500	1.08	15.4	20.0	37.9	108
propanol-2 PrOH-2	0.474	1.765 ^f	54.0		33.6	109
butanol-1 BuOH-1	0.467	2.271 ^f	35.8		36.8	110

a/ obliczone przy założeniu $\epsilon_{op} = n_D^2$, wartości n_D^2 i t_s z prac [54,66,87,101-113]

b/ dane z prac [97-108]

c/ obliczone wg równania 28. W przypadku alkoholi do obliczeń wzięto najdłuższy τ_D i założono, że $\epsilon_\infty \approx \epsilon_{op} \approx n_D^2$

d/ dane z prac [38,55,76,93,156]

e/ prace z których pochodzą dane dotyczące dyspersji dielektrycznej rozpuszczalnika

f/ w temperaturze 303 K

g/ oszacowane na podstawie równania 37

II. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

II.1. Odczynniki

Nitromezytylen (P.O.Ch) cz.d.a. oczyszczany był przez dwukrotną krystalizację z metanolu i suszony.

Fenotiazyna (otrzymana z Zakładu IX IChF PAN) była użyta bez dalszego oczyszczania.

1,4-fenylodwuamina (Reanal) cz.d.a. była oczyszczana przez sublimację pod zmniejszonym ciśnieniem [27].

Ferrocen (Merck) cz.d.a. był użyty bez dalszego oczyszczania.

Nadchlorany metali alkalicznych: LiClO_4 (ICN, K&K Laboratories) cz.d.a. oraz NaClO_4 i KClO_4 (Koch Light) cz.d.a. były suszone pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze odpowiednio: 130 i 100°C.

KPF_6 był krystalizowany dwukrotnie z wody, a następnie z acetonu i suszony pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 100°C.

Nadchlorany czteroalkiloamoniowe $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$ TMAP, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ TEAP i $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ TBAP otrzymano w reakcji HClO_4 (VEB Laborchemie Apolda) cz.d.a. z odpowiednio: $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ (Fluka AG), $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ (Reachim) i $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ (Fluka AG) zgodnie z procedurą opisaną w pracy [109] i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60°C.

Następujące rozpuszczalniki były oczyszczane i suszone według procedur opisanych w pracy [108]:

acetonitryl ACN (Merck) cz.d.a.

aceton AC (P.O.Ch) cz.d.a.

chlerek metylenu CH_2Cl_2 (P.O.Ch) cz.d.a.

nitroetan NE (Carlo Erba) cz.d.a.

dwumetyloformamid DMF (VEB Laborchemie Apolda) cz.d.a.

dwumetyloacetamid DMA (Reachim) cz.

dwumetylosulfotlenek DMSO (Merck) cz.

węglan propylenu PC (Merck) cz.

tetrahydrofuran THF (Loba Chemie) cz.d.a.

sześciometylotrójamid kwasu fosforowego HMPT (Fluka AG) cz.

nitrobenzen NB (IChO PAN) cz.

N-metyloformamid NMF (Fluka AG) cz.d.a.

Pozostałe rozpuszczalniki: metanol MeOH, etanol EtOH, propanol-2 PrOH-2, butanol-1 BuOH-1 i sulfolan TMS były spektralnie czyste (Merck) i używano je bez wstępnego oczyszczania.

Argon użyty do odtleniania roztworów był wstępnie suszony, odtleniany, a następnie nasycony parami danego rozpuszczalnika.

II.2. Metoda pomiaru i stosowana aparatura

Jako metodę wyznaczania potencjałów redoks E, współczynników dyfuzji D i stałych szybkości heterogennego przeniesienia elektronu k stosowano woltometrię cykliczną. Przy zastosowaniu potencjostatu z regulowaną pętlą dodatniego sprzężenia zwrotnego służącą do kompensacji spadków omowych (kompensacja IR) (por. [110]) można tą metodą wyznaczyć stałe szybkości do $0.1 - 0.6 \text{ cm s}^{-1}$ w zależności od rodzaju rozpuszczalnika [25, 29, 30, 38, 111]. W metodzie tej badana elektroda o stałej powierzchni (wisząca kroplowa elektroda rtęciowa, elektroda stała) jest polaryzowana liniowo zmieniającym się potencjałem w sposób cykliczny z określoną szybkością polaryzacji. Rejestrowane są zależności prądu od potencjału mierzonego względem elektrody porównawczej.

Zależności prąd-potencjał, tzw. krzywe cykliczne, przy szybkościach polaryzacji mniejszych niż 0.1 Vs^{-1} były rejestrowane za pomocą zestawu pomiarowego złożonego z generatora EG 20 i potencjostatu EP 20A (Elpan) i rejestratora TRP X-Y (SEFRAM). Potencjał elektrody pracującej był mierzony względem nasyconej elektrody kalomelowej. W przypadku wyższych szybkości polaryzacji nie przekraczających 50 Vs^{-1} krzywe cykliczne rejestrowano na ekranie oscyloskopu dwuwiązkowego 502A (TEKTRONIX) lub DT 516A (Kabid). Do odczytu potencjału na ekranie oscyloskopu z dokładnością $\pm 1 \text{ mV}$ używano prostokątnego impulsu potencjału. Potencjał, przy którym następowała zmiana wysokości impulsu był mierzony woltomierzem cyfrowym V544 (MERATRONIK).

Wszystkie pomiary wykonywano w naczyniu polarograficznym w układzie trójelektrodowym. Jako elektrodę pracującą stosowano wiszącą kroplową elektrodę rtęciową typu WK-1 [112] lub dyskową elektrodę platynową o powierzchni $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. Aktywną elektrochemicznie powierzchnię elektrod wyznaczano z niezależnych pomiarów. Naprzeciwko elektrody pracującej w odległości 1-3 mm znajdowało się dno rtęciowe będące elektrodą pomocniczą. Jako elektrodę porównawczą stosowano nasyconą elektrodę kalomelową oddzieloną od naczynka polarograficznego kluczem elektrolitycznym zawierającym nasycony wodny roztwór KCl. Koniec klucza zanurzony do roztworu zamknięty był spiekami szklanym G3 (Tacussel) pokrytym warstwą agar-agaru. Elektroda kalomelowa była także oddzielona od klucza warstwą agar-agaru.

Roztwory badane przed pomiarami były nasycone argonem. W przypadku 1,4-fenylendwuaminy badana substancja dodawana była do roztworu odtlenionego.

Naczynie polarograficzne umieszczone było w termostacie powietrznym, wykonanym w IChF PAN. Wszystkie pomiary wykonywane

były w temperaturze $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

II.3. Wyznaczanie parametrów reakcji elektrodowych

II.3.1. Potencjały redoks

Potencjały redoks badanych układów E wyznaczano stosując następujące równanie [113,114]:

$$E = (E_k + E_a)/2 \quad (41)$$

gdzie E_k i E_a oznaczają odpowiednio potencjały pików katodowego i anodowego. Wyznaczone w ten sposób wartości E odniesione były do potencjału wodnej nasyconej elektrody kalomelowej. W celu wyeliminowania wpływu potencjału złącza ciekłego na granicy faz roztwór niewodny - roztwór wodny wartości E odniesione były do potencjału redoks $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{0/+1}$, Fc [115] wyznaczonych w każdym z badanych roztworów. Błąd wyznaczenia E powyższą metodą zależy od dokładności odczytu potencjałów pików katodowego i anodowego, błędu wyznaczenia potencjału redoks układu odniesienia oraz stabilności złącza ciekłego i wynosił ± 5 mV.

II.3.2. Współczynniki dyfuzji

Współczynniki dyfuzji reagentów D, w przypadku gdy elektrodą badaną była elektroda platynowa o symetrii płaskiej wyznaczano według równania Randlesa-Ševcika [116,117]:

$$i_p = (0.4463(nF)^{3/2}/(RT)^{1/2}) \times AD^{1/2}V^{1/2}C \quad (42)$$

gdzie i_p oznacza prąd pikowy, A - powierzchnię elektrody, V - szybkość polaryzacji i C - stężenie reagenta. Stosowana szybkość polaryzacji była tak dobrana aby pomiar prądu pikowego był

przeprowadzany w warunkach odwracalności procesu ($\Delta E \approx 60$ mV) w przypadku reakcji jednoelektronowej.

Gdy elektrodą badaną była elektroda o symetrii kulistej o promieniu r_0 (wisząca kroplowa elektroda rtęciowa) uwzględniono sferyczność dyfuzji poprzez dodanie do prawej strony równania 41 członu [1]:

$$0.724 \times 10^5 \text{ nACD}/r_0 \quad (43)$$

Błąd wyznaczenia współczynników dyfuzji powyższą metodą zależy od błędu wyznaczenia powierzchni elektrody i od dokładności odczytu prądu pikowego i wynosił ± 10 %.

II.3.3. Stałe szybkości

Standardowe stałe szybkości badanych reakcji k_s wyznaczone były w większości przypadków w warunkach quasi odwracalności procesu. W woltametrii cyklicznej, w przypadku reakcji jednoelektronowej oznacza to, że obserwowana różnica potencjału pikowego katodowego i anodowego ΔE spełnia warunek:

$59 \text{ mV} < \Delta E < 200 \text{ mV}$. Zakładając, że współczynniki dyfuzji substratu i produktu reakcji elektrodowej są podobne, stosunek $k_s/D^{1/2}$ wyznaczano z równania [113]:

$$k_s/D^{1/2} = (\pi n F V / RT)^{1/2} \times \psi \quad (44)$$

przy wyznaczaniu ψ posługiwano się stabelaryzowanymi danymi przedstawiającymi zależność ψ od ΔE obliczonymi przy założeniu że współczynnik przejścia wynosi 0.5. Równanie 44 wyprowadzone dla elektrody płaskiej stosowano również w przypadku elektrody sferycznej. Było to możliwe ponieważ przy stosowanych szybkościach polaryzacji V 0.2 - 50 Vs^{-1} i promieniu elektrody r_0

około 0.5 - 1 mm spełniony jest warunek $r_0^2 v \geq 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ (por. [1]).

Wartości ΔE były wyznaczone przy minimum pięciu różnych szybkościach polaryzacji z zakresu 0.2 - 50 Vs^{-1} . W danym przypadku dolna granica szybkości polaryzacji była tak dobrana, aby był spełniony warunek $\Delta E \geq 70 \text{ mV}$ co pozwala przy dokładności odczytu potencjału pików $\pm 1 \text{ mV}$ wyznaczyć $k_s/D^{1/2}$ z błędem mniejszym niż 20 %.

Górna granica szybkości polaryzacji ograniczona była przez możliwość skompensowania spadków omowych i była różna w różnych rozpuszczalnikach i elektrolitach. We wszystkich pomiarach kompensację IR przeprowadzano za pomocą układu dodatniego sprzężenia zwrotnego wbudowanego w potencjostat EP20A aż do momentu pojawienia się na ekranie oscyloskopu oscylacji spowodowanych wzbudzeniem potencjostatu. W celu sprawdzenia wpływu nieskompensowanego spadku omowego na mierzoną wartość ΔE wykonywano pomiar w roztworze o zwiększonym stężeniu reagenta. Zgodnie z równaniem 42 prądy pików powinny zwiększyć się proporcjonalnie do stężenia, natomiast wartość ΔE nie powinna się zmienić. Jeśli tak jest to błąd spowodowany nieskompensowanymi spadkami omowymi nie przekracza błędu wyznaczenia ΔE i wyznaczoną wartość $k_s/D^{1/2}$ można uznać za wiarygodną [24,46,94,95].

Stosowana procedura pozwalała na wyznaczenie standardowej stałej szybkości heterogennego przeniesienia elektronu z dokładnością $\pm 20-30 \%$ odpowiednio dla niższych i wyższych wartości k_s .

W kilku przypadkach, gdy można było zwiększyć szybkość polaryzacji tak, aby ΔE było większe niż 200 mV co odpowiada warunkom nieodwracalności procesu, k_s wyznaczano w przypadku elektroredukcji na podstawie następującej zależności [119]:

$$\ln k_s = (\alpha nF/RT) \times (E_k - E^0 + (RT/\alpha nF) \times$$
$$\times (0.78 \ln(D_{Ox} \alpha nF/RT)^{1/2})) \quad (45)$$

Wtedy można było wyznaczyć katodowy współczynnik przejścia α na podstawie zależności wiążących potencjał pików katodowych E_k i półpiku $E_{k/2}$:

$$\alpha = (1.857 RT/nF)(E_{k/2} - E_k) \quad (46)$$

Błąd wyznaczenia k_s i α na podstawie zależności 45 i 46 wynosił odpowiednio 20 % i ± 0.05 .

III. WYNIKI I Dyskusja

III.1. Uwagi wstępne

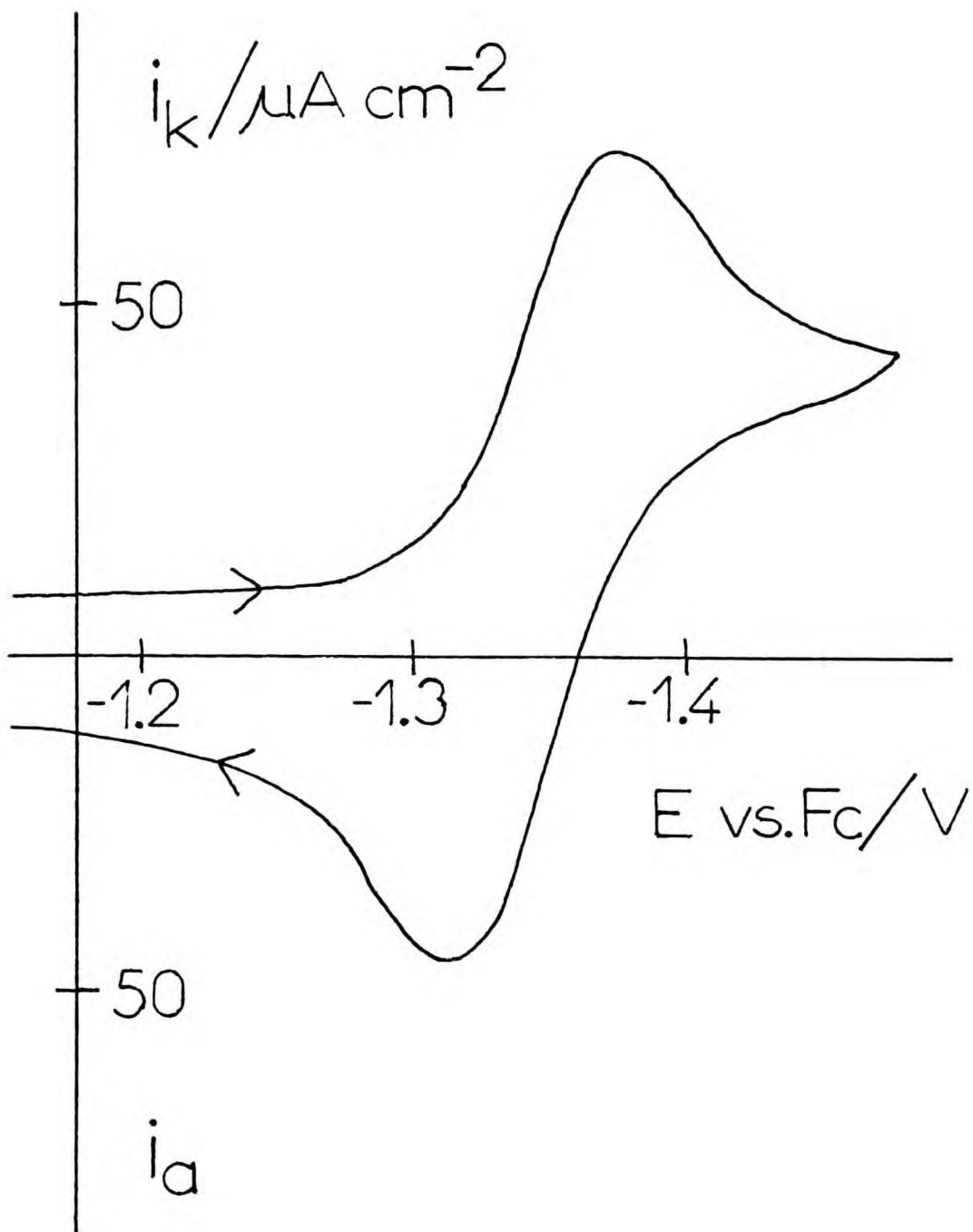
Reakcjami, na przykładzie których analizowano wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę reakcji heterogennej przeniesienia elektronu były: elektroredukcja nitromezytylenu NM na elektrodzie rtęciowej i elektROUTLENIE fenotiazyny PNT i 1,4-fenylenodwuaminy PPD na elektrodzie platynowej.

Ze względu na możliwość tworzenia par jonowych produktu pierwszej reakcji z kationem elektrolitu podstawowego [75], jako elektrolit podstawowy stosowane były nadchlorany metali alkalicznych i czteroalkiloamoniiowe o stężeniu 0.1 M, elektrolitów znanych jako najsłabiej adsorbujące się na elektrodzie rtęciowej [120] ponieważ w literaturze najwięcej jest danych dotyczących warstwy podwójnej na elektrodzie rtęciowej w roztworach elektrolitów o tym stężeniu. Badania pozostałych reakcji prowadzono w roztworach NaClO_4 i KPF_6 o różnym stężeniu, zależnie od rodzaju rozpuszczalnika. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność tych soli w NB, NE i CH_2Cl_2 w tych rozpuszczalnikach stosowano jako elektrolit podstawowy TBAP.

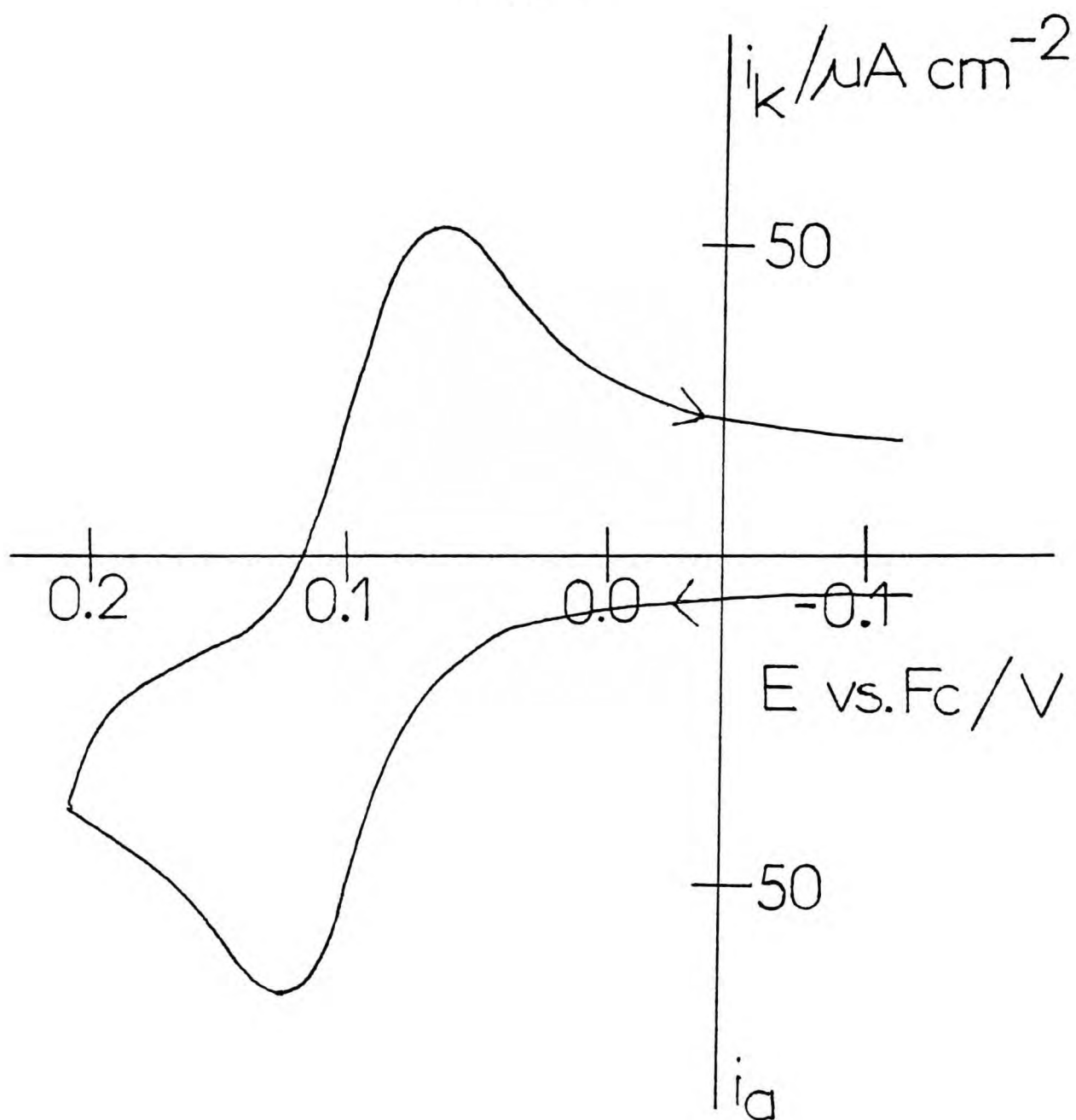
Krzywe voltametrii cyklicznej, zilustrowane typowymi przykładami na rys. 4, 5, 6 charakteryzują się następującymi cechami:

- stosunek prądów katodowego i anodowego jest zbliżony do jedności
- prądy pikowe katodowego i anodowego w zakresie stężeń reagenta 0.1-0.5 mM są proporcjonalne do stężenia reagentów i do pierwiastka kwadratowego szybkości polaryzacji.

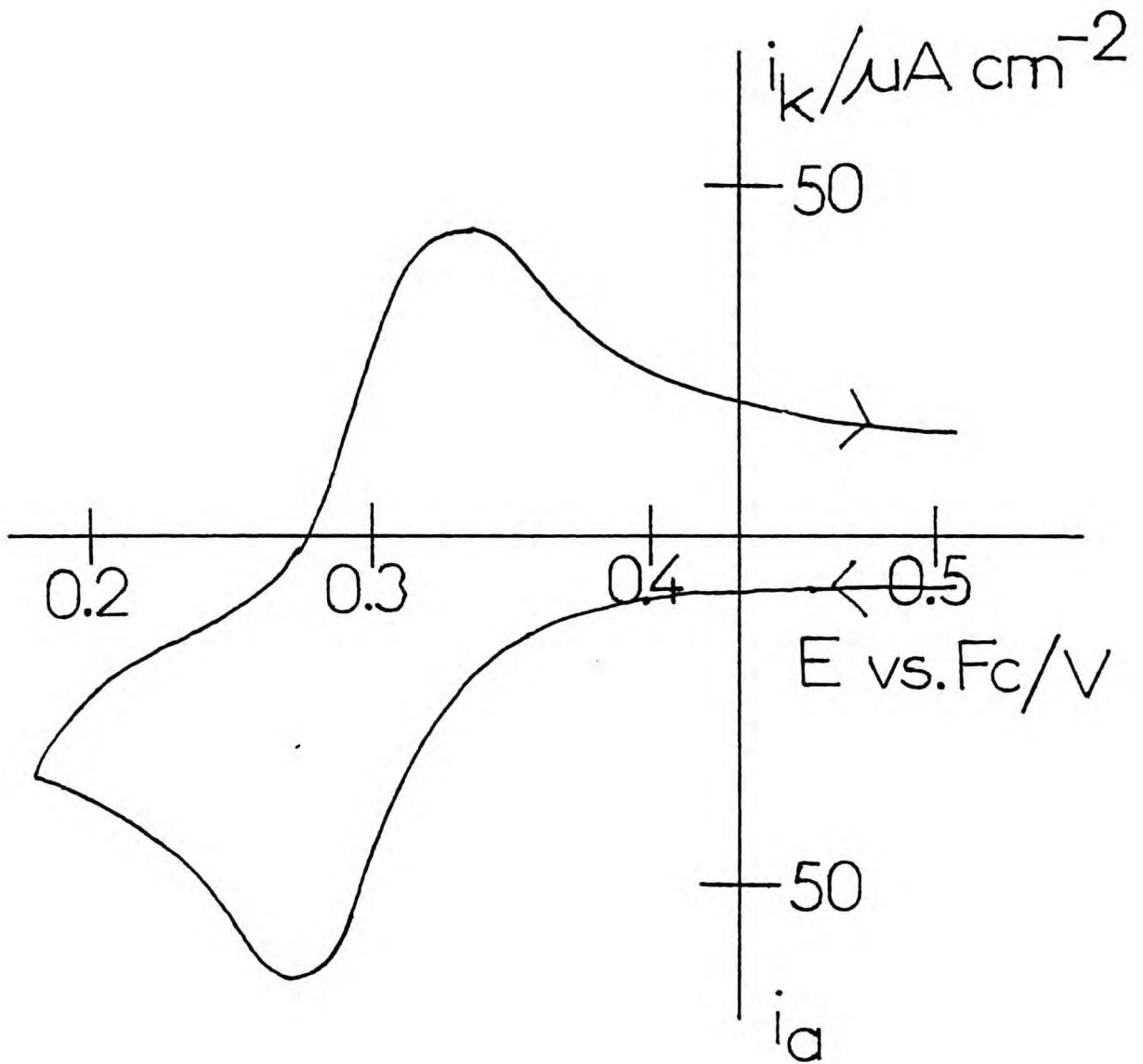
Jedynie w przypadku elektroredukcji NM w roztworach 0.1 M LiClO_4 i 0.1 M NaClO_4 w PC nie obserwowano pików anodowych. Podobny efekt obserwowali Chauhan, Łasia i Fawcett w ACN [75], rozpusz-



Rys. 4. Cykliczna krzywa woltamperometryczna 0.5 mM NM w 0.1 M TEAP w DMSO. Szybkość polaryzacji $V = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$. Elektroda Hg.



Rys. 5. Cykliczna krzywa woltamperometryczna 0.5 mM PNT w 0.1 M KPF_6 w DMSO. Szybkość polaryzacji $V = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$. Elektroda Pt.



Rys. 6. Cykliczna krzywa woltamperometryczna 0.5 mM PPD w 0.1 M NaClO_4 w DMSO. Szybkość polaryzacji $V = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$. Elektroda Pt.

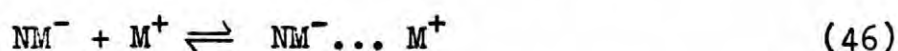
czalniku równie słabo solwującym aniony jak PC, przypisując go reakcji katalitycznego dysproporcjonowania rodnika NM^- .

Na podstawie powyższych obserwacji można wnioskować, że w badanych rozpuszczalnikach mechanizm badanych reakcji można opisać równaniami 38-40. Można więc było za pomocą procedur opisanych w poprzednim rozdziale wyznaczyć parametry badanych reakcji elektrodowych: potencjały redoks, współczynniki dyfuzji i standardowe stałe szybkości.

III.2. Potencjały redoks

Wyznaczone według równania 41 potencjały redoks układu NM/NM^- E_{NM} nie zależą od stężenia NM w zakresie stężeń 0.1-0.5 mM natomiast zależą (z wyjątkiem roztworów w NMF) od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego oraz od rodzaju rozpuszczalnika (Tabela 2).

Wartości E_{NM} mierzone w roztworach NM w DMA, DMSO, PC i HMPT są tym bardziej dodatnie im mniejszy jest promień jonowy kationu elektrolitu podstawowego. Efekt ten może być związany z tworzeniem się pary jonowej produktu reakcji elektrodowej NM^- z kationem elektrolitu podstawowego M^+ zgodnie z równaniem:



Analogiczne zjawisko obserwowano także w przypadku roztworów DMF [75]. Zgodnie z równaniem 33 można się spodziewać, że stałe asocjacji winny zależeć od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego i wzrastają w następującym porządku $TBA^+ \approx TEA^+ \lesssim \lesssim TMA^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$. Zagadnienie to zostało bardziej szczegółowo przedstawione w pracy [121].

Obserwowana w roztworach NMF niezależność E_{NM} od rodzaju

Tabela 2

Potencjały redoks układu NM/NM^{\ominus} E_{NM} odniesione do potencjału redoks Fc

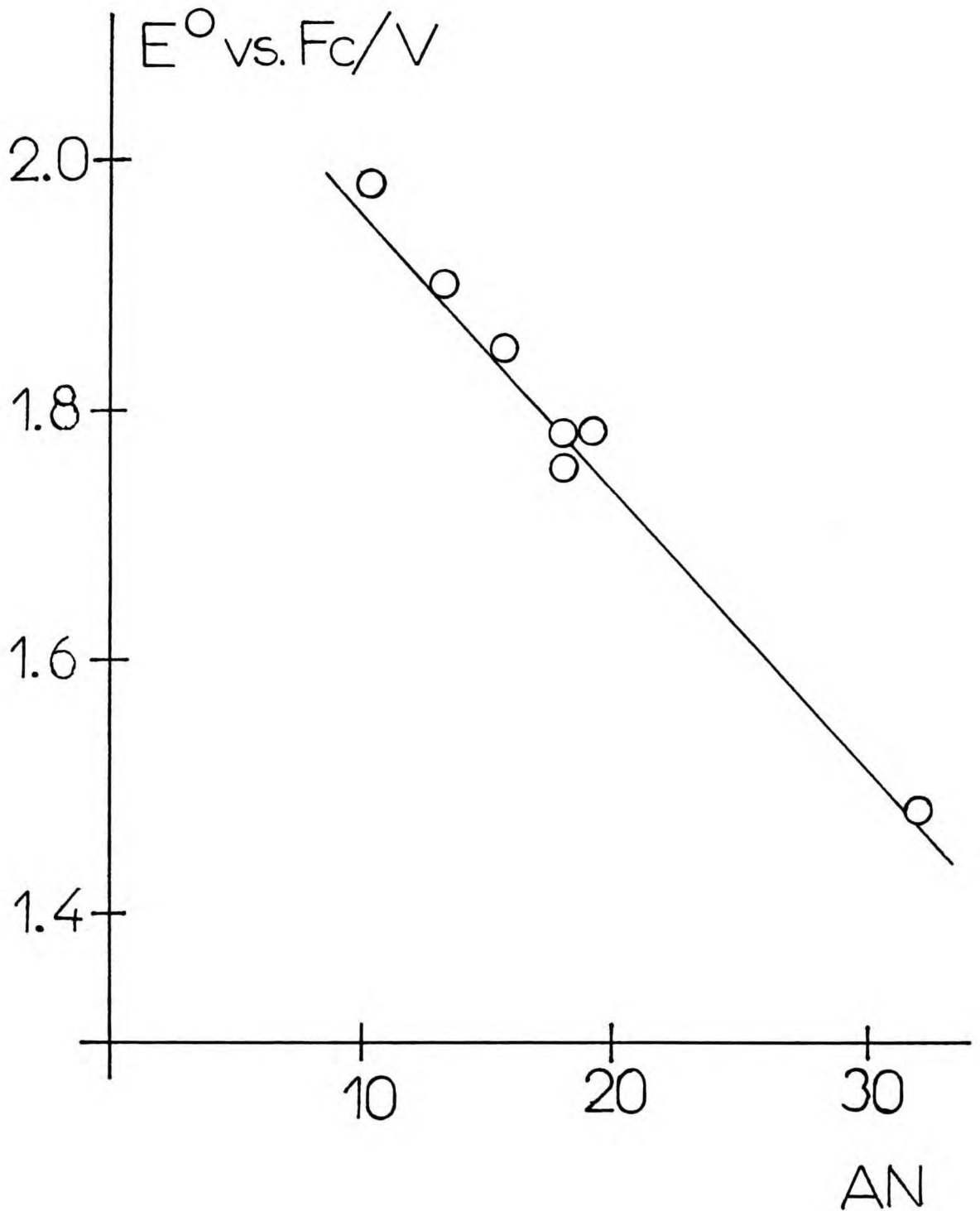
elektrolit [⊛]	E_{NM} vs. Fc/V					
	TBAP	TEAP	TMAP	KClO ₄	NaClO ₄	LiClO ₄
HMPT	-1.98 ₂	-1.97 ₅	-1.97 ₇	-1.97 ₆	-1.93 ₃	-1.90 ₁
DMA	-1.90 ₁	-1.90 ₇	-1.90 ₆	-1.86 ₅	-1.80 ₆	-1.78 ₈
DMSO	-1.77 ₈	-1.78 ₁	-1.76 ₃	-1.75 ₈	-1.70 ₂	-1.69 ₃
PC	-1.75 ₂	-1.74 ₈	-1.74 ₀	-1.70 ₄		
NMF	-1.48 ₆	-1.49 ₀		-1.48 ₇	-1.48 ₇	-1.49 ₀

[⊛] stężenie elektrolitu podstawowego 0.1 M

kationu elektrolitu podstawowego może być wynikiem niewystępowania zjawiska parowania jonowego. Można to tłumaczyć silną zdolnością do solwatowania kationów i anionów przez ten rozpuszczalnik.

Najsłabsze parowanie jonowe obserwuje się w roztworach TEAP i TBAP. Można więc potencjały redoks wyznaczone w roztworach tych elektrolitów traktować jako najbardziej zbliżone do potencjału standardowego układu NM/NM^{\ominus} E_{NM}° .

Potencjały E_{NM}° przesuwają się w kierunku wartości dodatnich ze wzrostem liczby akceptorowej danego rozpuszczalnika, a więc jego zdolności do solwatowania anionów. Oznacza to, że oddziaływania pomiędzy reagentami, a cząsteczkami rozpuszczalnika są oddziaływaniami typu donor-akceptor (por. [38]) natomiast kierunek przesunięcia E° wskazuje na silniejszą solwatację anionorodnika NM^{\ominus} niż obojętnej cząsteczki. Zależność E_{NM}°



Rys. 7 Zależność potencjału standardowego redoks E° układu $NM/NM^{\cdot-}$ od liczby akceptorowej rozpuszczalnika AN

od AN można opisać funkcją liniową (rys. 7).

Wyznaczone potencjały redoks układów PNT/PNT⁺ E_{PNT} i PPD/PPD⁺ E_{PPD} nie zależą od stężenia reagentów w zakresie stężeń 0.1-0.5 mM oraz od stężenia elektrolitu podstawowego natomiast zależą od rodzaju rozpuszczalnika.

Brak zależności E_{PNT} i E_{PPD} od stężenia elektrolitu podstawowego może świadczyć o niewystępowaniu parowania jonowego. W pierwszym przypadku Paduszek i Kalinowski także obserwowali niezależność E_{PNT} od stężenia NaClO₄ w roztworach o stężeniach 0.05-0.2 M [93]. Można więc traktować mierzone wartości potencjałów redoks wyżej wymienionych układów jako zbliżone do ich wartości standardowych E_{PNT}° i E_{PPD}° .

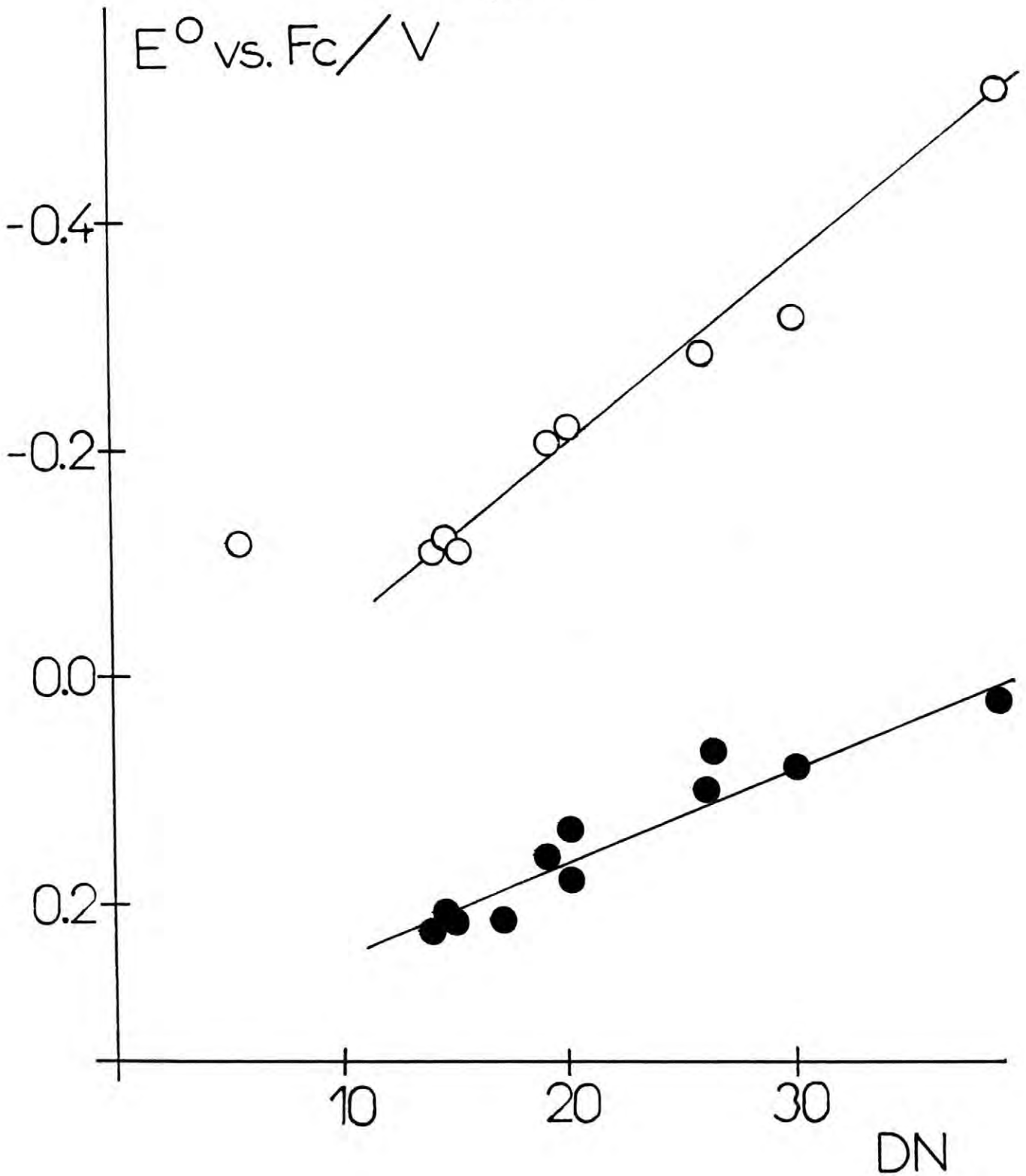
Potencjały E_{PNT} i E_{PPD} przesuwają się w kierunku wartości ujemnych ze wzrostem liczby donorowej danego rozpuszczalnika, a więc jego zdolności do solwataowania kationów z wyjątkiem CH₂Cl₂ i NB (rys. 8). Oznacza to, że oddziaływania pomiędzy reagentami, a cząsteczkami rozpuszczalnika są oddziaływaniami typu donor-akceptor [38]. Kierunek przesunięcia E° wskazuje na silniejszą solwatację kationorodników PNT⁺ i PPD⁺ niż obojętnych cząsteczek. W przypadku rozpuszczalników o wartości parametru DN większej niż 14, E_{PNT}° i E_{PPD}° zależą liniowo od DN. Analogiczna zależność E_{PNT}° od DN była stwierdzona przez Paduszek i Kalinowskiego [93]. Odchylenie wartości E_{PNT}° i E_{PPD}° w rozpuszczalnikach o niskiej wartości DN (NB, CH₂Cl₂) od zależności liniowej może wynikać z niewielkiego udziału oddziaływań typu donor-akceptor w oddziaływaniach substancja rozpuszczona - rozpuszczalnik. Różnice w nachyleniach prostych na rys. 5 można przypisać silniejszej solwatacji PPD⁺ niż PNT⁺ w danym rozpuszczalniku związanej z różnym rozkładem gęstości ładunku w każdym z kationów.

Tabela 3

Potencjały redoks układów PNT/PNT⁺ E_{PNT} i PPD/PPD⁺ E_{PPD} odniesione do potencjału redoks Fc

rozpuszczalnik	elektrolit	stężenie/M	E _{PNT} /V	elektrolit	stężenie	E _{PPD} /V
ACN	KPF ₆	0.05-0.5	0.22 ₅	NaClO ₄	0.05-0.5	-0.11 ₀
AC	KPF ₆	0.05-0.5	0.22 ₀			
CH ₂ Cl ₂	TBAP	0.1-0.3	0.15 ₀			
NE	TBAP	0.1-0.3	0.16 ₅			
DMF	KPF ₆	0.05-0.5	0.11 ₀	NaClO ₄	0.05-0.3	-0.28 ₀
DMSO	KPF ₆	0.05-0.3	0.09 ₀	NaClO ₄	0.05-0.3	-0.31 ₀
PC	KPF ₆	0.05-0.3	0.22 ₀	NaClO ₄	0.05-0.3	-0.11 ₀
THF	NaClO ₄	0.1-0.5	0.14 ₀	NaClO ₄	0.1-0.3	-0.22 ₀
NB				TBAP	0.1	-0.11 ₅
TMS	KBF ₆	0.1-0.5	0.21 ₅	NaClO ₄	0.1-0.3	-0.12 ₀
HMPY	KBF ₆	0.1-0.5	0.03 ₀	NaClO ₄	0.1-0.3	-0.51 ₅
NMF	KPF ₆	0.05-0.3	0.08 ₅	NaClO ₄	0.05-0.3	-0.29 ₅
MeOH	NaClO ₄	0.05-0.3	0.16 ₅	NaClO ₄	0.05-0.3	-0.20 ₅
EtOH	NaClO ₄	0.05-0.2	0.19 ₀			
PrOH-2	NaClO ₄	0.05-0.1	0.17 ₀	NaClO ₄	0.05-0.1	-0.18 ₀
BuOH-1	NaClO ₄	0.1	0.17 ₀	NaClO ₄	0.1	-0.24 ₅

E° vs. F_c/V



Rys. 8. Zależności potencjałów standardowych redoks E° układów PNT/PNT⁺ ● i PPD/PPD⁺ ○ od liczby donorowej rozpuszczalnika DN.

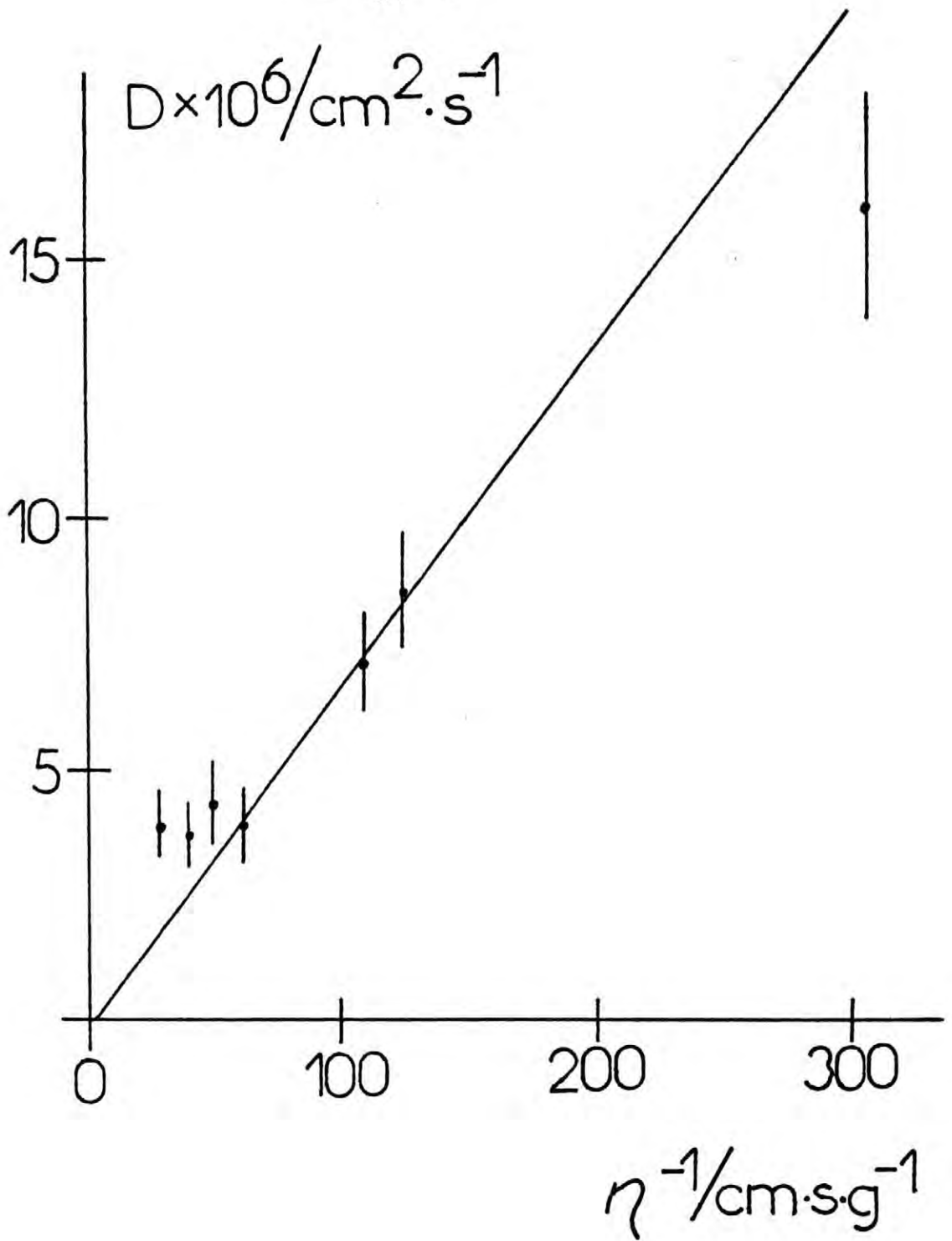
III.3. Współczynniki dyfuzji

Wyznaczone według równania 42 współczynniki dyfuzji D nie zależą od rodzaju elektrolitu podstawowego natomiast zależą od rodzaju rozpuszczalnika.

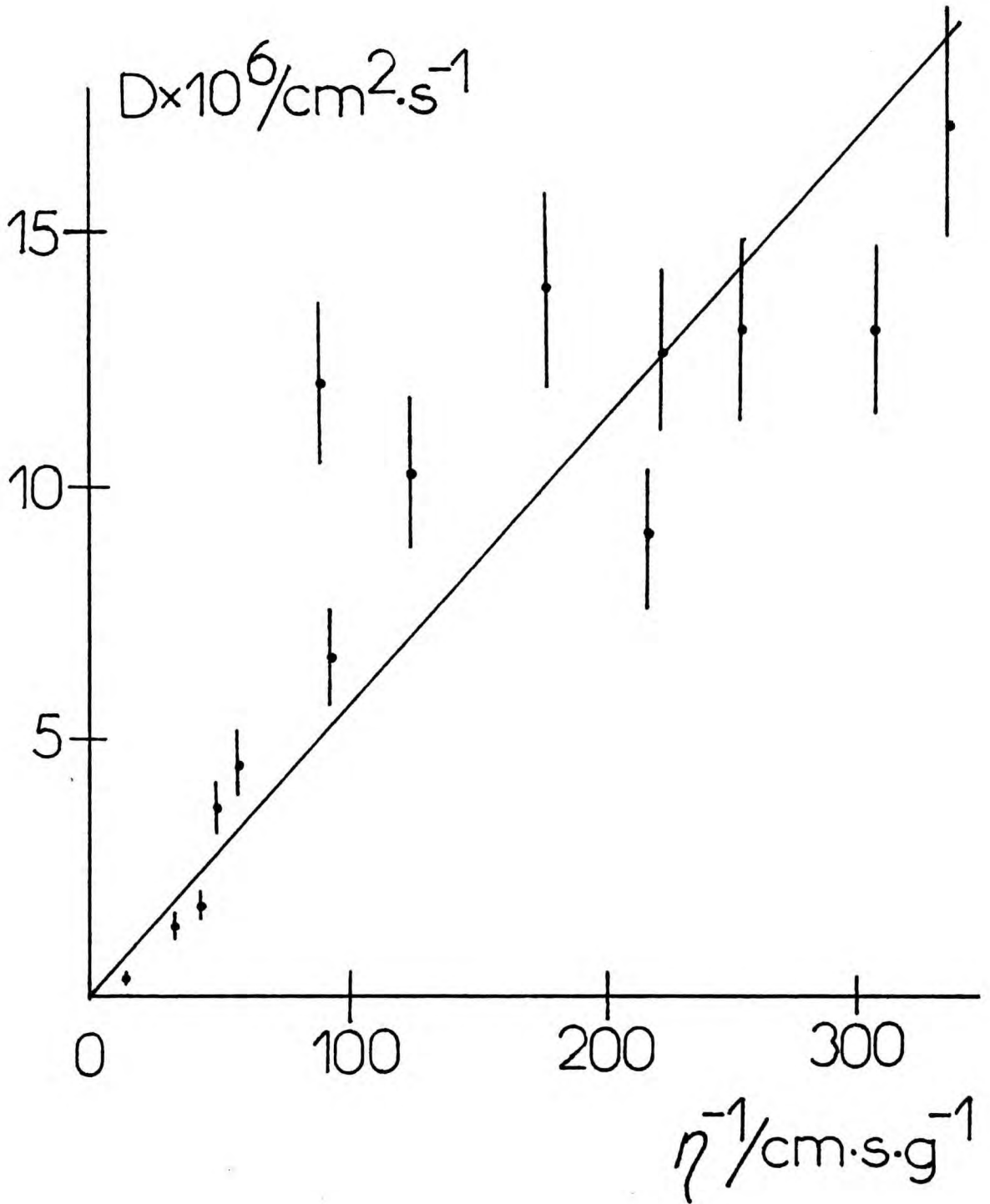
Tabela 4

Współczynniki dyfuzji NM D_{NM} , PNT D_{PNT} i PPD D_{PPD}

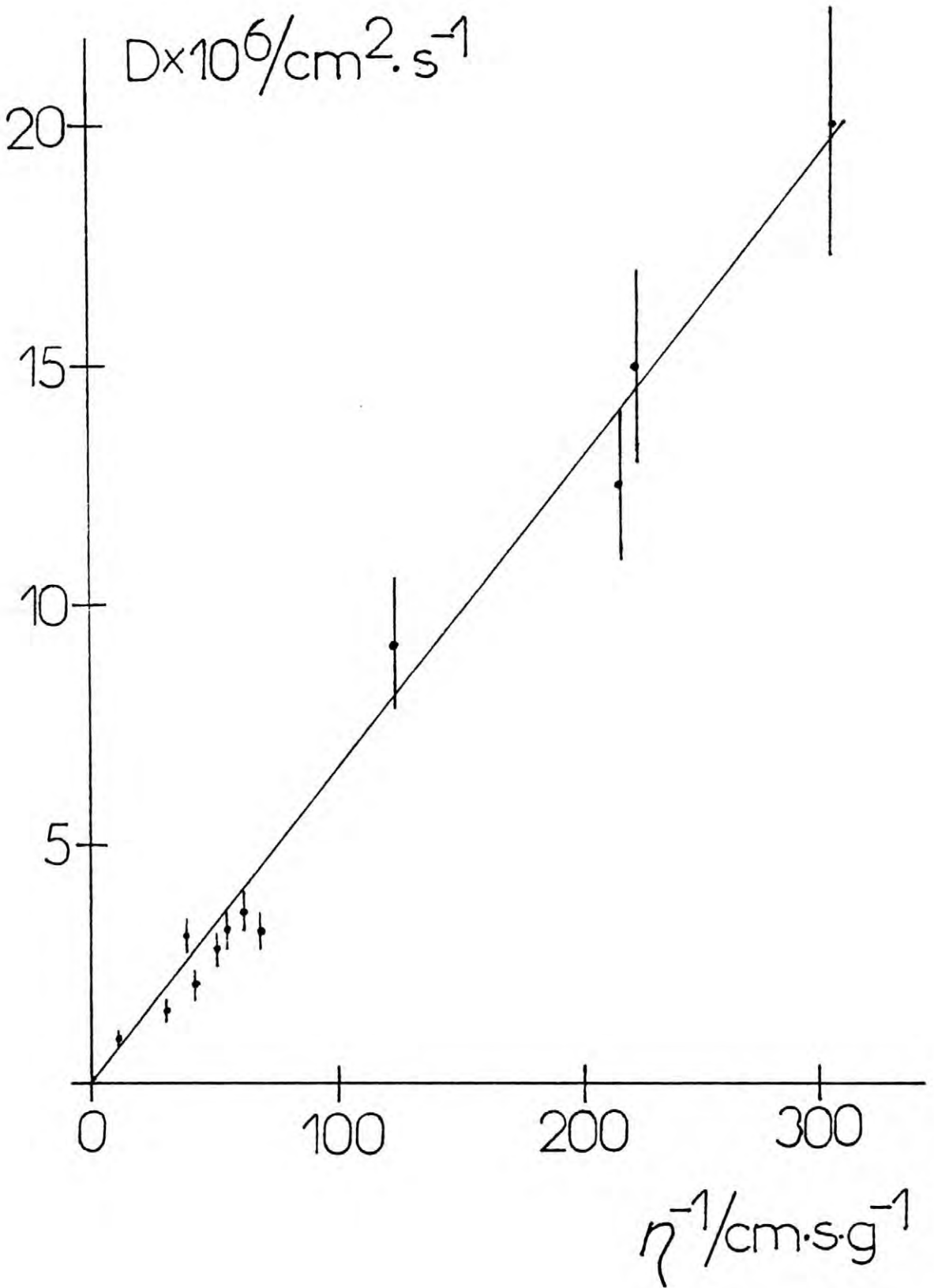
rozpuszczalnik	$D_{NM} \times 10^6$	$D_{PNT} \times 10^6$	$D_{PPD} \times 10^6$
	$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$		
ACN	15.8	13.1	20.0
AC		17.3	
CH_2Cl_2		13.0	
NE		14.0	
DMA	7.0		
DMF	8.5	10.3	9.1
DMSO	4.4	3.6	2.8
THF		9.0	12.6
PC	3.6	1.6	2.0
NB			3.1
HMPT	3.8	1.2	1.5
TMS		0.2	1.0
NMF	3.8	2.0	3.5
MeOH		12.8	15.0
EtOH		6.8	
PrOH-2		4.4	3.1
BuOH-1		5.2	2.9



Rys. 9. Zależność współczynnika dyfuzji D nitromezytylenu od odwrotności lepkości rozpuszczalnika η^{-1} .



Rys. 10. Zależność współczynnika dyfuzji D fenotiazyny od odwrotności lepkości rozpuszczalnika η^{-1} .



Rys. 11. Zależność współczynnika dyfuzji D 1,4-fenylenodwuminy od odwrotności lepkości rozpuszczalnika η^{-1} .

Wartości D (Tabela 4) są tym większe im mniejsza jest lepkość rozpuszczalnika η , a zależność D od η^{-1} jest w przybliżeniu liniowa (rys. 9,10,11). Stanowi to potwierdzenie faktu, że mechanizm badanych reakcji nie zależy od rodzaju rozpuszczalnika.

Obserwowaną zależność można opisać równaniem Stokesa-Einsteina:

$$D = k_B T / 6\pi\eta r \quad (47)$$

gdzie r oznacza efektywny promień reagenta. Jego wartości wyznaczone na podstawie równania 47 wynoszą w przypadku badanych związków odpowiednio: $r_{NM} = 0.39$ nm, $r_{PNT} = 0.39$ nm i $r_{PPD} = 0.34$ nm i w przypadku PNT i PPD są zbliżone do wartości oszacowanych na podstawie objętości molowych cząsteczek (por. [25, 27]).

III.4. Stałe szybkości

III.4.1. Elektroredukcja nitromezytylenu

Wyznaczone według procedur opisanych w rozdziale II.3 standardowe stałe szybkości k_s^{ob} elektroredukcji NM zależy od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego i od rodzaju rozpuszczalnika (Tabela 5).

Wartości k_s^{ob} wyznaczone w roztworach DMA, DMSO, HMIPT i PC są tym mniejsze im mniejszy jest promień jonowy kationu elektrolitu podstawowego M^+ tzn. gdy rośnie tendencja do tworzenia się pary jonowej $NM^- \dots M^+$ (patrz rozdział III.2.). Analogiczne zjawisko obserwowano także w roztworach DMF [75]. Brak zależności k_s^{ob} od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego w roztworach NMF jest zrozumiały ze względu na stwierdzony poprzednio

Tabela 5

Standardowe stałe szybkości elektrodukcji nitromezitylenu k_s

rozpusz- czalnik	elektrolit ^a podstawowy	$k_s/\text{cm s}^{-1}$		
		obserwowana	skorygowana na wpływ parowania jonowego	skorygowana na wpływ parowania jonowego i potencjału ϕ_2
ACN ^b	TBAP	0.20	0.20	1.6
	TEAP	0.92	0.92	7.2
DMA	TBAP	0.092	0.092	0.76
	TMAP	0.31	0.31	3.4 ^c
	KClO ₄	0.046	0.10	1.1 ^c
	NaClO ₄	0.015	0.11	1.2 ^c
	LiClO ₄	0.010	0.10	1.1 ^c
DMF ^b	TBAP	0.28	0.28	2.4
	TEAP	0.43	0.43	4.6
	KClO ₄	0.093	0.40	3.1
	NaClO ₄	0.030	0.35	2.4
	LiClO ₄	0.017	0.34	2.2
DMSO	TBAP	0.12	0.12	0.88
	TEAP	0.25	0.25	2.2 ^c
	TMAP	0.22	0.31	2.8 ^c
	KClO ₄	0.12	0.19	1.7 ^c
	NaClO ₄	0.043	0.20	1.7
	LiClO ₄	0.029	0.16	1.4

c. d. tabeli 5

1	2	3	4	5
PC	TBAP	0.026	0.026	0.16
	TEAP	0.20	0.22	1.3
	TMAP	0.16	0.20	1.4 ^c
	KClO ₄	0.057	0.15	1.0 ^c
HMPT	TEAP	0.17		
	TMAP	0.060		
	KClO ₄	0.0085	0.0085	0.067
	NaClO ₄	0.0035	0.0081	0.053
	LiClO ₄	0.0010	0.0043	0.031
NMF	TBAP	0.017	0.017	0.055
	TEAP	0.056	0.056	0.20
	KClO ₄	0.058	0.058	0.20
	NaClO ₄	0.059	0.059	0.21
	LiClO ₄	0.052	0.052	0.18

a) stężenie elektrolitu 0.1 M

b) dane z prac [34,42,75]

c) w tych przypadkach potencjał ϕ_2 oszacowany był na podstawie danych dotyczących roztworu 0.1 M KPF₆

brak parowania jonowego w tym rozpuszczalniku.

Zgodnie z równaniem 34, im większa jest różnica potencjałów redoks w obecności i nieobecności parowania jonowego ΔE tym niższa jest wartość k_s^{ob} . W przypadku elektroredukcji reguła ta jest spełniona w roztworach wszystkich elektrolitów oprócz TBAP. Wartość k_s^{ob} wyznaczona w roztworze 0.1 M TBAP w danym rozpuszczalniku jest znacznie niższa niż w 0.1 M TEAP choć potencjały redoks wyznaczone w tych roztworach się praktycznie od siebie nie różnią. Oznacza to, że obserwowana różnica stałych szybkości nie jest związana z parowaniem jonowym.

Przy uwzględnieniu wpływu parowania jonowego i potencjału w miejscu reakcji na wartość k_s^{ob} konieczna jest znajomość katodowego współczynnika przejścia α . Stosowana technika pomiarowa umożliwiła wyznaczenie α w 0.1 M LiClO₄ w DMA oraz 0.1 M NaClO₄ i 0.1 M LiClO₄ w HMPT. Wartości α w tych roztworach wynoszą odpowiednio: 0.45 ± 0.05 , 0.55 ± 0.05 i 0.50 ± 0.05 . W przypadku ACN i DMF α jest również bliskie 0.5 [34,42,75]. Wydaje się więc uzasadnione przyjęcie w dalszej analizie założenia, że α równa się 0.5 we wszystkich badanych układach.

Na podstawie obserwowanej zależności E_{NM} od stężenia TEAP sugerowano tworzenie się par jonowych $NM^- \dots TEA^+$ w ACN i DMF [67]. Wyznaczone w niniejszej pracy potencjały E_{NM} w 0.1 M TEAP i 0.1 M TBAP w ACN i DMF nie różnią się między sobą zatem w obliczeniach pominięto wpływ parowania jonowego w tych rozpuszczalnikach.

Wyznaczone w niniejszej pracy oraz literaturowe wartości k_s^{ob} [75] skorygowano na wpływ parowania jonowego zgodnie z równaniem 34 przyjmując ΔE równe różnicy E_{NM} mierzonego w danym roztworze i w 0.1 M TEAP. Otrzymane wartości przedstawione są w drugiej kolumnie Tabeli 5.

Otrzymane w powyższy sposób wartości k_s są obarczone wpływem warstwy podwójnej. Przy jego uwzględnieniu przyjęto, że miejsce reakcji znajduje się na zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza, a więc $\phi_r = \phi_2$. Potencjały ϕ_2 obliczono korzystając z równań 30-32 na podstawie danych literaturowych pojemności różniczkowej warstwy podwójnej i potencjałów zerowego ładunku [60,62,75,122-129]. W przypadku braku danych stosowano wartości potencjału ϕ_2 obliczanego na podstawie danych dotyczących 0.1 M KPF₆ w danym rozpuszczalniku, elektrolitu stosunkowo nasłabiej adsorbującego się na elektrodzie rtęciowej [120]. Przy ładunkach elektrody około 10-11 $\mu\text{C cm}^{-2}$ odpowiadających potencjałowi redoks układu NM/NM^- w badanych rozpuszczalnikach, pojemności różniczkowe warstwy podwójnej w roztworach nasłabiej adsorbujących się elektrolitów różnią się o dziesiąte części $\mu\text{F cm}^{-2}$. Powyższe przybliżenie może prowadzić do błędów w obliczonej wartości ϕ_2 nie przekraczających 0.01 V.

W rozważanym zakresie ładunków elektrody występuje specyficzna adsorpcja kationów TEA^+ i TMA^+ z roztworów o stężeniu 0.1 M w H₂O [62] co nie pozwala na uwzględnienie efektów warstwy podwójnej za pomocą poprawki Frumkina. W przypadku słabej adsorpcji kationów elektrolitu podstawowego gdy jego stężenie wynosi 0.1 M ładunek w warstwie podwójnej jest bliski zeru, można więc przyjąć, że potencjał ϕ_2 jest równy zeru.

Wartości k_s skorygowane tak jak to przedstawiono powyżej, na wpływ warstwy podwójnej przedstawione są w kolumnie trzeciej Tabeli 5. Nadal zależą one od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego.

Jedną z przyczyn tej zależności może być nietrafność założenia, że $\alpha \approx 0.5$. Otrzymane w niniejszej pracy, a także przedstawione w pracach [34,42,75] wartości α mieszczą się w grani-

cach 0.4-0.6. Taki zakres zmian współczynnika α jest zbyt mały by wytłumaczyć obserwowany efekt.

Skorygowane na wpływ warstwy podwójnej wartości k_s są tym większe im mniejszy jest promień solwatowanego kationu elektrolitu podstawowego z wyjątkiem roztworów NMF. Podobny efekt obserwowano w przypadku elektroredukcji związków aromatycznych [39,57-59,130]. Jego przyczyną może być różnica pomiędzy odległością zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza i miejsca reakcji od powierzchni elektrody [131,132] równa różnicy promienia solwatowanego kationu elektrolitu podstawowego r_i i promienia reagenta r_{NM} , $(r_i - r_{NM})$. Wartości promieni solwatowanych kationów można oszacować na podstawie ich granicznego przewodnictwa przy założeniu, że promienie jonowy i jonu solwatowanego kationu TBA^+ są sobie równe. Są one większe lub zbliżone do wartości r_{NM} [133-136], a więc im większa jest różnica $(r_i - r_{NM})$ tym większa powinna być odległość pomiędzy zewnętrzną płaszczyzną Helmholtza, a płaszczyzną reakcji. Można się więc spodziewać, że wartość ϕ_r będzie równa lub bardziej ujemna niż ϕ_2 i różnica ta będzie zależeć od kationu elektrolitu podstawowego w następującym porządku: $TMA^+ < TEA^+ < K^+ < Na^+ < TBA^+ \lesssim \lesssim Li^+$. Oznacza to, że w takich elektrolitach jak $KClO_4$, $NaClO_4$, TBAP i $LiClO_4$ miejsce reakcji znajduje się na zewnątrz warstwy Helmholtza. W przypadku roztworów TEAP i TMAP, gdzie promienie solwatowanych kationów są zbliżone do r_{NM} miejsce reakcji znajduje się najbliżej zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza, a więc stosowanie poprawki ϕ_2 jest najbardziej uzasadnione.

Obserwowanej zależności standardowej stałej szybkości od kationu elektrolitu podstawowego można się ^{także} spodziewać gdy założymy, że miejsce reakcji znajduje się zawsze na zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza. Wówczas jej odległość od powierzchni elek-

trody powinna rosnać ze wzrostem r_i . Zgodnie z równaniami 4,6 powinno to powodować wzrost swobodnej energii aktywacji reakcji, a więc obniżenie k_s ze wzrostem promienia kationu elektrolitu podstawowego.

W przypadku roztworów NMF brak zależności k_s od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego (z wyjątkiem TBAP) jest zrozumiałe ze względu na zbliżone wartości promieni solwatowanych kationów w tym rozpuszczalniku.

W obydwu dyskutowanych przypadkach wpływ rodzaju kationu elektrolitu podstawowego jest podobny, trudno więc stwierdzić jednoznacznie jaka jest najbardziej prawdopodobna przyczyna obserwowanej zależności.

III.4.2. Elektrootlenienie fenotiazyny i 1,4- fenylenodwuaminy

Standardowe stałe szybkości elektrootlenienia PNT i PPD nie zależą od stężenia elektrolitu podstawowego natomiast istotnie zależą od rodzaju rozpuszczalnika (Tabela 6).

Pierwszy z obserwowanych efektów może być spowodowany niezależnością potencjału w miejscu reakcji od stężenia elektrolitu podstawowego. Wartość standardowego potencjału redoks E_{PNT}^0 jest o 0.4 - 0.5 V bardziej dodatnia niż potencjał zerowego ładunku E^Z elektrody Pt wyznaczony w 0.1 M $LiClO_4$ w ACN i DMSO [137,138], a w innych rozpuszczalnikach oszacowany na podstawie porównania wartości E^Z elektrody Hg w roztworze wodnym i niewodnym i wartości E^Z elektrody Pt w roztworze wodnym (por. [139, 140]). Można więc sądzić, że reakcja przebiega na dodatnio naładowanej elektrodzie. Pojemności różniczkowe elektrody Pt w 0.1 M $LiClO_4$ w ACN i DMSO są rzędu $3-5 \mu F/cm^2$ [137,138]. Wartości potencjałów ϕ_2 oszacowane przy założeniu, że rozkład poten-

Tabela 6

Standardowe stałe szybkości k_s elektrotlenienia fenotiazyny
PNT i 1,4-fenylenodwuaminy PPD

rozpuszczalnik	$k_s/\text{cm s}^{-1}$	
	PNT	PPD
ACN	0.44	0.22
AC	0.22	
CH ₂ Cl ₂	0.19	
NE	0.19	
DMF	0.10	0.082
DMSO	0.077	0.074
PC	0.068	0.055
THF	0.046	0.074
NB		0.035
TMS	0.017	0.022
HMPT	0.014	0.017
NMF	0.20	0.10
MeOH	0.40	0.18
EtOH	0.22	
PrOH-2	0.045	0.017
BuOH-1	0.062	0.027

cjału w warstwie rozmytej przy powierzchni elektrody platynowej można opisać przy pomocy teorii Guy-Chapmana w omawianym zakresie potencjałów są rzędu 0.02-0.04 V. Z kolei promienie solwatowanych anionów PF_6^- i ClO_4^- [133,145-147] nie różnią się między sobą i wynoszą od 0.25 do 0.32 nm zależnie od rodzaju rozpuszczalnika. Są one mniejsze niż efektywny promień cząsteczki co może wskazywać, że miejsce reakcji znajduje się w obszarze warstwy rozmytej. Świadczy o tym także niezależność k_s elektrotlenienia PNT od stężenia elektrolitu podstawowego.

Wartość standardowego potencjału redoks E_{PPD}° jest zbliżona do wartości E° elektrody Pt oszacowanej jak opisano powyżej. Można więc sądzić, że przy tym potencjale elektrody wpływ skoku potencjału w warstwie rozmytej na mierzoną wartość k_s będzie nieznaczny. Potwierdza to także niezależność k_s elektrotlenienia PPD od stężenia elektrolitu podstawowego.

Z powyższych rozważań wynika, że wpływ efektów warstwy podwójnej na obserwowaną wartość k_s elektrotlenienia PNT i PPD jest nieznaczny i wartości te będą dalej dyskutowane jako tzw. „prawdziwe” standardowe stałe szybkości.

III.4.3. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na szybkość badanych reakcji elektrodowych

Jak już zwrócono uwagę w poprzednich rozdziałach, szybkość badanych reakcji elektrodowych zależy od rodzaju rozpuszczalnika. Obserwowana kilkudziesięciokrotna zmiana standardowych stałych szybkości w badanych rozpuszczalnikach (Tabela 5 i 6) wskazuje na jego istotną rolę w procesie heterogennej przeniesienia elektronu.

Zgodnie z rozważaniami przedstawionymi w rozdziale I.2.1. rodzaj zależności k_s od parametru rozpuszczalnika może świadczyć

o wpływie danego rodzaju oddziaływań substancja rozpuszczona-rozpuszczalnik na szybkość reakcji elektrodowej oraz o modelu, przy pomocy którego można opisać proces heterogennego przeniesienia elektronu. Nie zaobserwowano prostej zależności pomiędzy k_s danej reakcji a liczbą donorową czy akceptorową danego rozpuszczalnika co świadczy o braku istotnego wpływu oddziaływań krótkiego zasięgu reagent-rozpuszczalnik opisywanych tymi parametrami na szybkość badanych reakcji. Brak zależności logarytmicznej pomiędzy k_s a parametrem polarności rozpuszczalnika wskazuje, że przy pomocy modelu Marcusa nie można opisać badanych reakcji.

Wartości k_s są tym większe im krótszy jest czas relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika. Podobną zależność obserwowano ostatnio w przypadku reakcji elektrodowych kompleksów metali przejściowych z ligandami organicznymi [20,21,87]. Obserwowana zależność wskazuje, że szybkość relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika w istotny sposób wpływa na szybkość badanych reakcji, można więc otrzymane wyniki przedyskutować w oparciu o model równowagi przed reakcją uwzględniającą wpływ relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika.

Według tego modelu standardową stałą szybkości heterogennego przeniesienia elektronu można opisać równaniem (rozdział I.4.3.):

$$k_s = \kappa \delta r \tau_L^{-1} \left(\lambda_0 / 16 \pi RT \right)^{1/2} \exp(-\Delta G^\ddagger / 4RT) \quad (48)$$

gdzie ΔG^\ddagger i λ_0 są opisane równaniami 4-6. Obliczona w powyższy sposób wartość k_s^{th} zależy od parametrów geometrycznych reagenta, statycznych i dynamicznych dielektrycznych właściwości rozpuszczalnika, prawdopodobieństwa przeniesienia elektronu,

grubości strefy reakcyjnej i od przyjętego założenia o odległości miejsca reakcji od powierzchni elektrody.

Przy obliczeniu wartości k_s^{th} badanych reakcji założono, że badane reakcje są adiabatyczne ($\kappa \approx 1$) w płaszczyźnie największego zbliżenia reagenta do powierzchni elektrody, przyjęto, że wartość $\kappa \delta r$ wynosi 60 pm [16].

Ze względu na zależność energii reorganizacji rozpuszczalnika λ_0 od odległości miejsca reakcji od powierzchni elektrody d (równanie 6) wartość k_s^{th} obliczano w trzech przypadkach: gdy odległość d jest równa promieniowi cząsteczki reagenta ($d = r$), gdy cząsteczka reagenta w momencie przeniesienia elektronu jest oddzielona od powierzchni elektrody monowarstwą cząsteczek rozpuszczalnika ($d = 2r_s + r$) oraz gdy znajduje się w takim miejscu gdzie wpływ oddziaływań typu odbiciowego na energię reorganizacji rozpuszczalnika można pominąć ($d = \infty$). W drugim przypadku założono sferyczność cząsteczek rozpuszczalnika, a ich promień r_s wyznaczono na podstawie ich objętości molowych [108].

Wartość energii reorganizacji wewnętrznej cząsteczki PPD zaczerpnięto z pracy [27]. W tym przypadku $\lambda_1/4$ wynosi 0.9 kJ mol⁻¹, poniżej 10 % obliczonej wartości ΔG^\ddagger . Założono, że energia reorganizacji wewnętrznej cząsteczek NM i PNT stanowi niewielką część ΔG^\ddagger i można ją pominąć.

Ilorazy doświadczalnej i obliczonej standardowej stałej szybkości k_s/k_s^{th} w rozpuszczalnikach aprotycznych przedstawione są w Tabeli 7. Ich wartości są niezależne od rodzaju rozpuszczalnika z dokładnością poniżej jednego rzędu wielkości. Oznacza to, że model uwzględniający wpływ relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika na szybkość przeniesienia elektronu z takim przybliżeniem opisuje wpływ rodzaju rozpuszczalnika na szybkość

Tabela 7

Iloraz standardowych stałych szybkości badanych reakcji elektrodowych w rozpuszczalnikach aprotycznych do obliczonych według modelu równowagi przed reakcją uwzględniającego wpływ relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika (równanie 48), k_s/k_s^{th}

rozpuszczalnik	NM + e			PNT - e			PPD - e		
	d=r	d=2r _s +r _{NM}	d=∞	d=r	d=2r _s +r _{PNT}	d=∞	d=r	d=2r _s +r _{PPD}	d=∞
ACN	0.04	0.5	3.4	0.003	0.03	0.21	0.005	0.11	0.76
AC				0.002	0.02	0.19			
CH ₂ Cl ₂				0.001	0.01	0.04			
NE				0.001	0.02	0.09			
DMF	0.11	1.1	5.1	0.002	0.02	0.11	0.006	0.11	0.61
DMA	0.08	0.8	3.7						
DMSO	0.09	1.6	8.7	0.003	0.05	0.20	0.008	0.12	0.54
PC	0.08	1.1	4.5	0.004	0.06	0.23	0.010	0.20	1.02
THF				0.001	0.01	0.03	0.006	0.06	0.21
NB							0.003	0.03	1.27
TMS				0.002	0.01	0.09	0.007	0.13	0.46
HMPT	0.02	0.2	0.9	0.002	0.02	0.07			

badanych reakcji.

Iloraz k_s/k_s^{th} ^{w przypadku} reakcji elektrodredukcji NM na elektrodzie rtęciowej jest najbardziej zbliżony do jedności przy założeniu: $d = 2r_s + r$ z wyjątkiem roztworów HMPT gdzie jego wartość jest znacznie niższa niż w pozostałych rozpuszczalnikach. W tym przypadku wyznaczona wartość k_s może być obarczona dużym błędem ze względu na sposób uwzględnienia wpływu warstwy podwójnej (patrz rozdział III.4.1). Można więc sądzić, że przeniesienie elektronu pomiędzy elektrodą, a cząsteczką NM następuje gdy jest ona oddalona od powierzchni elektrody na odległość zbliżoną do średnicy cząsteczki rozpuszczalnika.

W przypadku elektroutlenienia PNT i.PPD na elektrodzie platynowej wartości ilorazu k_s/k_s^{th} są najbardziej zbliżone do jedności gdy k_s^{th} jest obliczone przy założeniu: $d = \infty$. Może to oznaczać, że miejsce reakcji znajduje się tam gdzie wpływ oddziaływań typu odbiciowego na energię reorganizacji rozpuszczalnika jest nieznaczący. W badanym przypadku odpowiada to odległości od powierzchni elektrody większej niż 2 nm. Podobny wniosek można także wyciągnąć w przypadku reakcji elektrodowych kompleksów typu metalocenów na elektrodzie rtęciowej [20,21]. Jedną z przyczyn takiego oddalenia miejsca reakcji od powierzchni elektrody stałej może być chemisorpcja cząsteczek rozpuszczalnika na jej powierzchni [144].

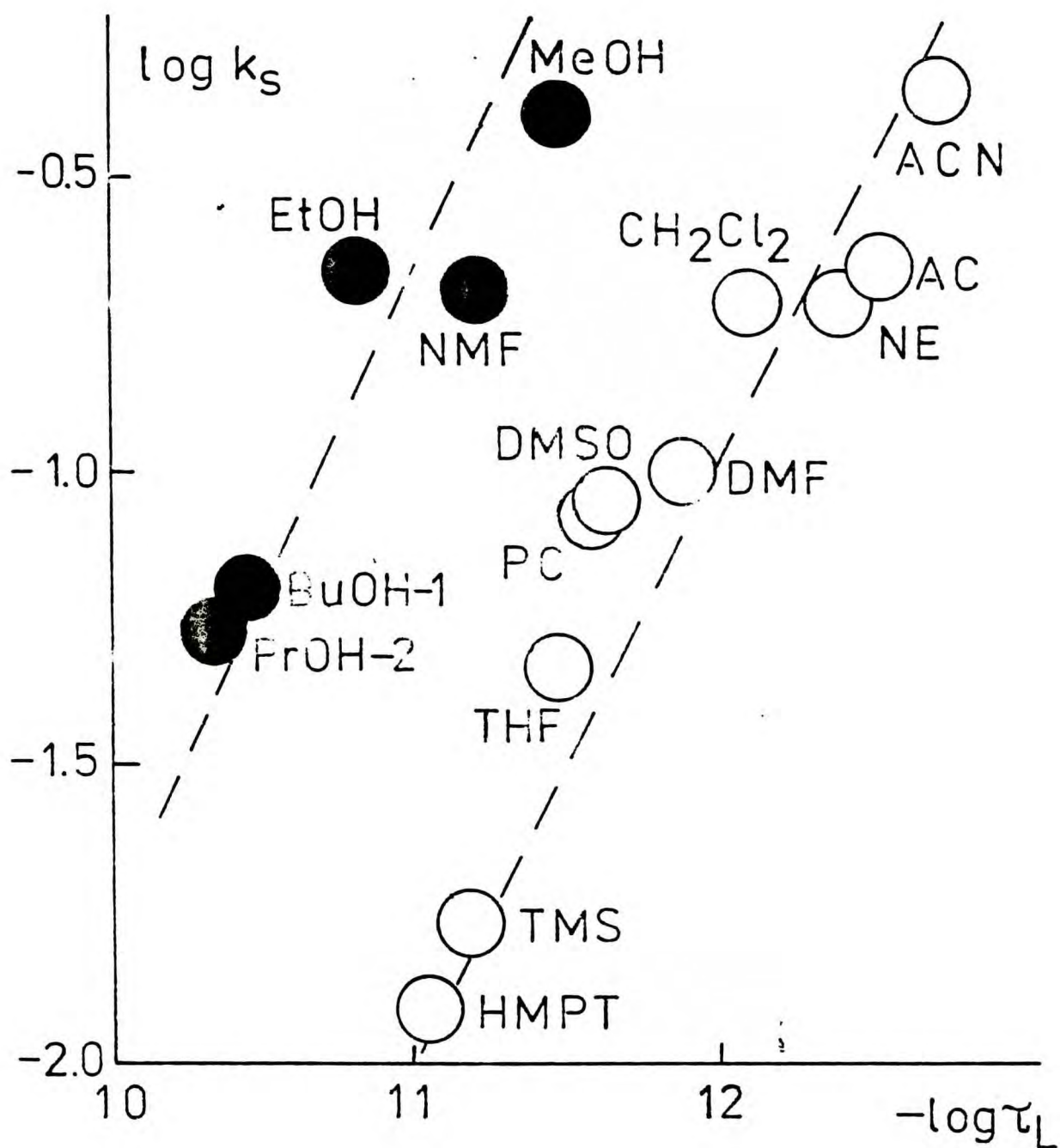
Powyższe wnioski dotyczące miejsca reakcji należy traktować z dużą ostrożnością ze względu na:

- przybliżony sposób oszacowania wpływu warstwy podwójnej,
- założenie, że energia reorganizacji wewnętrznej cząsteczek NM i PNT jest bliska zeru. W przypadku PPD inny sposób oszacowania λ_i prowadzi do wartości trzykrotnie wyższej niż przyjęta w obliczeniach [145],

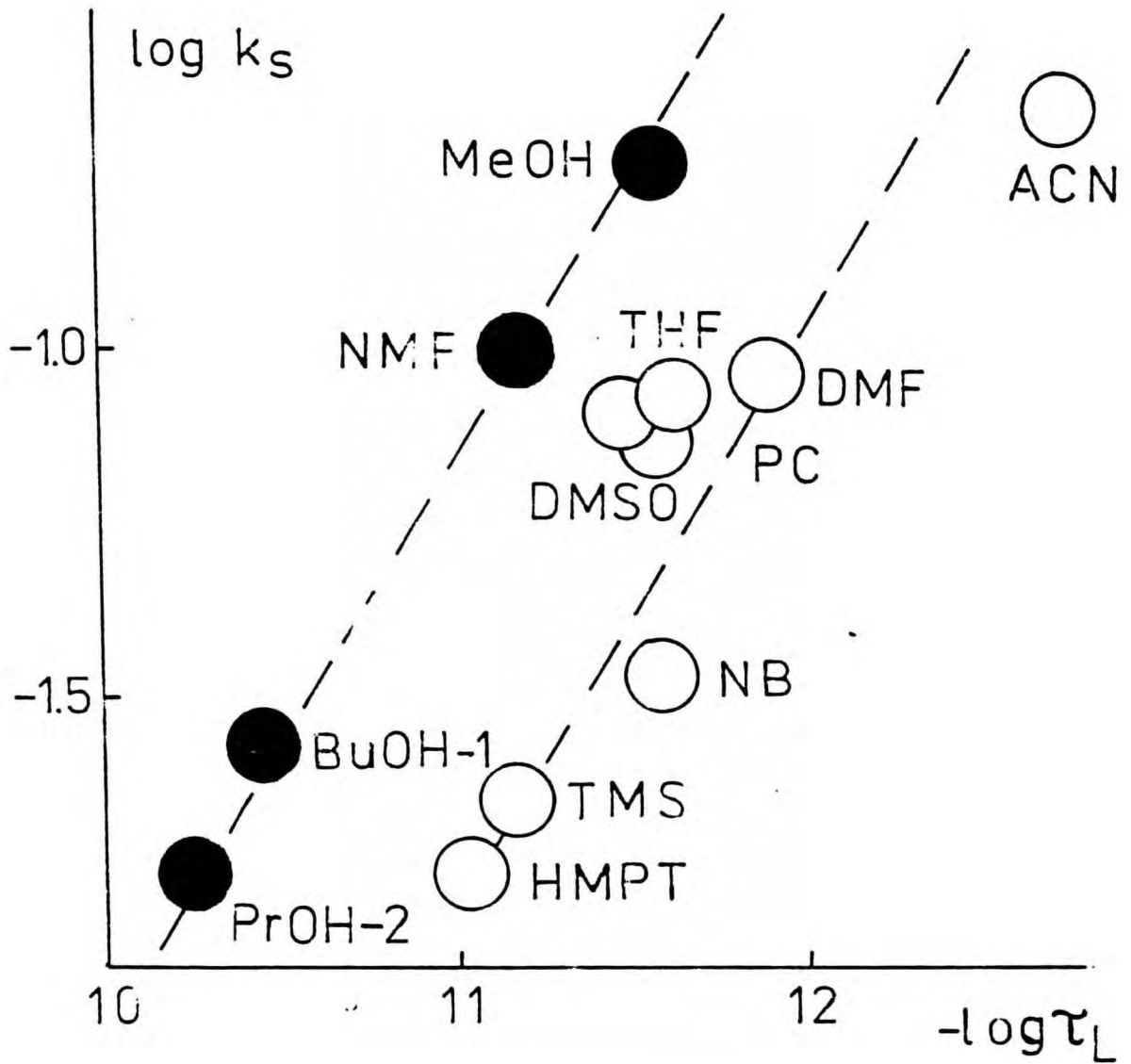
- nie uwzględnienie oddziaływań specyficznych pomiędzy reagentami, a cząsteczkami rozpuszczalnika. Wartości udziału swobodnej energii aktywacji elektrotlenienia PPD związanej z tym efektem oszacowana na podstawie różnicy pomiędzy E_{PPD}^0 w danym rozpuszczalniku i wartości E_{PPD}^0 otrzymanej z ekstrapolacji do $DN = 0$ [37] zmieniają się zależnie od rodzaju rozpuszczalnika od 1.8 kJ mol^{-1} (ACN) do 5.1 kJ mol^{-1} (HMPT). Obliczone według równań 4-6 wartości ΔG^\ddagger wynoszą odpowiednio: $10.4 - 14.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($d = r_{PPD}$), $15.6 - 22.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($d = r_{PPD} + 2r_s$) oraz $19.9 - 27.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($d = \infty$),
- możliwość nieadiabatyicznego przeniesienia elektronu ($\lambda \ll 1$). W przypadku reakcji przebiegających na elektrodach stałych blokowanie powierzchni przez związane z nią cząsteczki rozpuszczalnika może prowadzić do obniżenia prawdopodobieństwa przeniesienia elektronu, a więc i szybkości reakcji elektrodowej.

Interpretacja danych kinetycznych dotyczących elektrotlenienia PNT i PPD w rozpuszczalnikach tworzących wiązania wodorowe w oparciu o model uwzględniający wpływ dynamiki molekularnej rozpuszczalnika jest bardziej skomplikowana ze względu na obserwowany w tych rozpuszczalnikach więcej niż jeden obszar dyspersji dielektrycznej [146]. Uważa się, że w przypadku alkoholi najwolniejszy proces relaksacji związany jest ze zrywaniem wiązań wodorowych, po którym następują szybsze, związane z reorientacją cząsteczki i grupy OH [147].

Obserwowana zależność k_s wyznaczonych w tych rozpuszczalnikach od τ_L^{-1} obliczonego według równania 28, biorąc wartość najdłuższego τ_d i $\tau_\infty = n_D^2$ [148], jest w przybliżeniu liniowa (rys. 12, 13). Podobną zależność kinetyki wewnątrzcząsteczkowe-



Rys. 12. Zależność standardowej stałej szybkości elektroutlenienia fenotiazyny k_s od odwrotności czasu relaksacji dielektrycznej podłużnej τ_L^{-1} .



Rys. 13. Zależność standardowej stałej szybkości elektrotlenienia 1,4-fenylenodwuaminy k_s od odwrotności czasu relaksacji dielektrycznej podłużnej τ_L^{-1} .

go przeniesienia elektronu w cząsteczkach organicznych od rodzaju rozpuszczalnika obserwowano w roztworach alkoholi [148, 149].

Wartości k_s wyznaczone w rozpuszczalnikach tworzących wiązania wodorowe są wyższe w porównaniu z analogicznymi wielkościami wyznaczonymi w rozpuszczalnikach aprotycznych o podobnej wartości τ_L . Podobny efekt można także zauważyć w przypadku reakcji elektrootlenienia ferrocenu (por. [88]).

Analogiczne zależności zaobserwowano też w badaniach szybkości reorientacji cząsteczek barwników organicznych w rozpuszczalnikach aprotycznych i alkoholach [150-152], procesu, w którym dynamika molekularna rozpuszczalnika może odgrywać istotną rolę.

Obserwowany w przypadku badanych reakcji elektrodowych efekt może być spowodowany:

- znaczym wpływem szybszych procesów relaksacji dielektrycznej rozpuszczalników tworzących wiązania wodorowe na szybkość przeniesienia elektronu
- wpływem zmian polaryzacji dyfuzyjnej na szybkość reorientacji cząsteczek rozpuszczalnika. Efekt ten może być istotny w przypadku rozpuszczalników o stosunkowo dużym czasie relaksacji (rzędu kilkudziesięciu ps i większym) [153-155]
- różnicą w położeniu miejsca reakcji w stosunku do powierzchni elektrody w obu rozważanych grupach rozpuszczalników

Na podstawie otrzymanych wyników nie można jednoznacznie stwierdzić jaka jest przyczyna obserwowanego efektu. Występowanie analogicznych zależności w przypadku procesu zachodzącego w warunkach homogennych [150] wskazuje, że nie jest on spowodowany wyłącznie tym, że reakcja przebiega w pobliżu granicy faz elektroda-roztwór elektrolitu.

III.4.4. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę homo- i heterogennego utlenienia 1,4-fenyleneodwuminy

W przypadku 1,4-fenyleneodwuminy można w oparciu o dane literaturowe [27] i dane pochodzące z niniejszej pracy porównać wpływ rodzaju rozpuszczalnika na szybkość homo- i heterogennego przeniesienia elektronu.

Logarytm naturalny stałej szybkości wymiany elektronu pomiędzy cząsteczką PPD a jej kationorodnikiem zależy liniowo od $(\epsilon_s^{-1} - \epsilon_{op}^{-1})$ [27]. Może to wskazywać na brak wpływu relaksacji dielektrycznej na szybkość reakcji homogennej w przeciwieństwie do heterogennej (patrz rozdział III.4.3). Podobna różnica w zależnościach stałej szybkości reakcji homo- i heterogennej występuje także w przypadku układu $C_{10}H_8Cr^{0/-1}$ (por. [92] i [21]).

Zgodnie z formalizmem modelu równowagi przed reakcją stałą szybkości reakcji homogennej wymiany elektronu k_h można opisać równaniem [2]:

$$k_h = \kappa_h \delta r_h \nu_h K_h \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (49)$$

gdzie: κ_h , δr_h , ν_h , K_h i ΔG_h^\ddagger oznaczają odpowiednio: współczynnik transmisji, grubość strefy reakcyjnej, częstość osiągnięcia stanu przejściowego, stałą równowagi tworzenia stanu poprzedzającego reakcję i swobodną energię aktywacji reakcji homogennej wymiany elektronu.

W celu porównania wyznaczonej zależności k_h od rodzaju rozpuszczalnika z zależnościami przewidywanymi teoretycznie, obliczono wartości k_h przy założeniu, że ν_h jest niezależne od rodzaju rozpuszczalnika oraz gdy ν_h zależy od szybkości relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika (równanie 27). Swobodną energię aktywacji ΔG_h^\ddagger obliczono według równania 4

korzystając z wartości λ_i podanej w pracy [27] natomiast energię reorganizacji cząsteczek rozpuszczalnika w reakcji homogennej λ_{oh} obliczono według równania [6]:

$$\lambda_{oh} = (Ne^2/4\pi\epsilon_0) \times (\epsilon_{op}^{-1} - \epsilon_s^{-1}) \times g(d) \quad (50)$$

W równaniu $g(d)$ jest parametrem odległości związanym z geometrią powstającego w biegu reakcji kompleksu aktywnego. W obliczeniach uwzględniono dwa przypadki: największego zbliżenia geometrycznych środków reagentów stanowiących elipsoidy ($q(d) = 0.74 \text{ nm}^{-1}$ [27]) oraz największego zbliżenia reagentów, których najdłuższe osie leżą na jednej prostej ($g(d) = 2.34 \text{ nm}^{-1}$ [27]). Założono, że reakcja jest adiabatyczna ($\kappa_h \approx 1$), a атака równowagi K_h nie zależy od rodzaju rozpuszczalnika. Spełnienie tego ostatniego założenia jest prawdopodobne, ponieważ w pierwszym przybliżeniu K_h zależy liniowo od odwrotności statycznej przenikalności dielektrycznej rozpuszczalnika [2], a wartości ϵ_s rozważanych rozpuszczalników ACN, DMF, DMSO i nitrometanu NM wynoszą odpowiednio: 37.6, 36.7, 48.9 i 38.2.

Na podstawie danych przedstawionych w Tabeli 8 można stwierdzić, że obserwowany wpływ rodzaju rozpuszczalnika na wartość k_h jest zbliżony do przewidywanego przez model równowagi przed reakcją zarówno przy założeniu niezależności efektywnej częstości osiagania stanu przejściowego ν_h od rodzaju rozpuszczalnika jak i wtedy gdy ν_h jest określone przez szybkość relaksacji jego cząsteczek. Powyższa zgodność występuje jednak przy różnych założeniach co do struktury kompleksu aktywnego. W przypadku reakcji heterogennej obserwowana zależność standardowej stałej szybkości jest zbliżona do przewidywanej przez model uwzględniający wpływ dynamiki molekularnej rozpuszczalnika

Tabela 8

Stosunek stałej szybkości homogennej wymiany elektronu w układzie PPD/PPD⁺ w danym rozpuszczalniku k_h do jej wartości w ACN $k_h(\text{ACN})$, $k_h/k_h(\text{ACN})$

rozpuszczalnik	$k_h/k_h(\text{ACN})$				
	eksp ^a	$g(d) = 0.74 \text{ nm}^{-1}$		$g(d) = 2.74 \text{ nm}^{-1}$	
		ν_h^b	ν_h^c	ν_h^b	ν_h^c
ACN	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DMF	1.4	2.0	0.3	8.0	1.3
DMSO	1.9	2.5	0.2	18.5	1.4
NM	1.1	3.5	1.5	2.0	2.3

a) dane z pracy [27]

b) ν_h niezależne od rodzaju rozpuszczalnika

c) ν_h opisane równaniem 29

niezależnie od przyjętego założenia co do odległości miejsca reakcji od powierzchni elektrody.

Ostatnio Weaver i współpracownicy [21] sugerowali, że obserwowana zależność stałej szybkości omawianej reakcji homogennej od rodzaju rozpuszczalnika jest spowodowana znacznym udziałem energii reorganizacji wewnętrznej w energii reorganizacji. Gdyby jednak tak było nie powinno się obserwować liniowej zależności stałej szybkości reakcji heterogennej od τ_L^{-1} .

Z powyższych rozważań wynika, że wpływ dynamiki molekularnej rozpuszczalnika na kinetykę homogennej wymiany elektronu

w układzie PPD/PPD⁺ jest prawdopodobny, jednakże zbyt mała liczba rozpuszczalników, w których badano tę reakcję, nie pozwala tego stwierdzić jednoznacznie.

III.5. Wnioski

Zaobserwowany wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę elektroredukcji nitromezytylenu i elektROUTLENIECIA fenotiazyny i 1,4-fenylenodwuaminy wraz z innymi wynikami dotyczącymi heterogennego przeniesienia elektronu [20,21,60,85,88] przemawiają za trafnością koncepcji przypisującej relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika decydujący wpływ na szybkość przeniesienia ładunku o ile procesowi temu nie towarzyszy istotna zmiana geometrii reagentów. Wniosek ten dotyczy zarówno rozpuszczalników aprotycznych jak i tych, które tworzą wiązania wodorowe. Otrzymane w niniejszej pracy wyniki świadczą, że w tym drugim przypadku szybkość reakcji nie jest kontrolowana wyłącznie przez najwolniejszy proces relaksacji związany ze zrywaniem wiązań wodorowych.

Zastosowany do analizy danych kinetycznych model równowagi przed reakcją uwzględniający wpływ dynamiki molekularnej rozpuszczalnika opisuje z dokładnością poniżej jednego rzędu wielkości obserwowane zmiany stałych szybkości badanych reakcji. Taki opis można uznać za zadowalający ze względu na konieczność przyjęcia szeregu założeń przy obliczaniu standardowych stałych szybkości, przybliżony sposób uwzględnienia efektów warstwy podwójnej oraz możliwego wpływu oddziaływań rozpuszczalnika na szybkość heterogennego przeniesienia elektronu.

Obserwowane różne zależności szybkości heterogennego i homogennego przeniesienia elektronu od rodzaju rozpuszczalnika

w układzie PPD/PPD^+ nie wykluczają wpływu relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika na kinetykę tej drugiej reakcji. Wydaje się, że rodzaj obserwowanej zależności stałej szybkości reakcji homogennej od rodzaju rozpuszczalnika nie daje, w przeciwieństwie do reakcji heterogennej wystarczającej informacji o tym w jaki sposób rozpuszczalnik wpływa na kinetykę tego procesu.

IV. STRESZCZENIE

Zbadano wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę: jednoelektronowej elektroredukcji nitromezytylenu, NM na elektrodzie rtęciowej i jednoelektronowego elektROUTLENIECIA fenotiazyny, PNT i 1,4-fenyleneodwuaminy, PPD na elektrodzie platynowej. Badania prowadzono w rozpuszczalnikach aprotycznych: acetonitryl, aceton, chlorek metylenu, nitroetan, dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, dwumetylosulfotlenek, węgiel propylenowy, tetrahydrofuran, nitrobenzen, sulfolan i sześciometylofosforotriamid oraz tworzących wiązania wodorowe: N-metyloformamid, metanol, etanol, propanol-2 i butanol-1.

Badania elektroredukcji NM prowadzono w 0.1 M roztworach nadchloranów metali alkalicznych i czteroalkiloamoniowych, a pozostałych reakcji w roztworach KPF_6 , $NaClO_4$ lub $(C_4H_9)NClO_4$ (zależnie od rodzaju rozpuszczalnika) o zmiennym stężeniu.

Wyznaczono potencjały redoks E, współczynniki dyfuzji reagentów D oraz standardowe stałe szybkości k_s .

Potencjały redoks układu NM/NM^- są tym bardziej dodatnie im mniejszy jest promień jonowy kationu elektrolitu podstawowego, M^+ co przypisano tworzeniu się par jonowych $NM^- \dots M^+$. Efekt ten nie występuje w roztworach N-metyloformamidowych. Standardowe potencjały redoks układu NM/NM^- , wyznaczone w roztworach 0.1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ lub 0.1 M $(C_4H_9)_4NClO_4$ gdzie wpływ parowania jonowego można pominąć są tym bardziej dodatnie im wyższa jest liczba akceptorowa rozpuszczalnika, a obserwowaną zależność można opisać funkcją liniową. Potencjały redoks układów PNT/PNT^+ i PPD/PPD^+ nie zależą od stężenia elektrolitu podstawowego i są tym bardziej ujemne im większa jest liczba donora danego rozpuszczalnika. Zależności te można opisać funkcją

liniową.

Współczynniki dyfuzji reagentów w przybliżeniu zależą liniowo od odwrotności lepkości rozpuszczalnika.

Standardowe stałe szybkości elektrowspokredukcji NM zależą od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego; są tym niższe im większa jest tendencja do tworzenia pary jonowej $NM^- \dots M^+$. Wartości k_s skorygowane na wpływ parowania jonowego i warstwy podwójnej są tym większe im mniejszy jest promień solwatowanego kationu elektrolitu podstawowego. Przyczyną tego efektu może być różnica pomiędzy odległością zewnętrzną płaszczyzny Helmholtza i miejsca reakcji od powierzchni elektrody lub też zmiana odległości miejsca reakcji utożsamionego z zewnętrzną płaszczyzną Helmholtza. Standardowe stałe szybkości elektrowspokredukcji PNT i PPD nie zależą od stężenia elektrolitu podstawowego. Wydaje się, że w tym przypadku wpływ efektów warstwy podwójnej jest niewielki i można go pominąć.

Standardowe stałe szybkości badanych reakcji elektrowspokredukcji istotnie zależą od rodzaju rozpuszczalnika. Obserwowanych zależności nie można opisać przy pomocy teorii Marcusa. Nie obserwowano też decydującego wpływu oddziaływań bliskiego zasięgu substancja rozpuszczona-rozpuszczalnik na szybkość badanych reakcji. Wartości k_s są tym większe im krótszy jest czas relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika co świadczy o wpływie dynamiki molekularnej rozpuszczalnika na szybkość heterogennej przemieszczenia elektronu.

Dane kinetyczne otrzymane w rozpuszczalnikach aprotycznych przedyskutowano w oparciu o model równowagi przed reakcją uwzględniający wpływ relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika. Stwierdzono, że powyższy model opisuje obserwowany wpływ rozpuszczalnika na szybkość badanych reakcji z dokładnością poni-

żej jednego rzędu wielkości.

Standardowe stałe szybkości elektroutlenienia PNT, PPD w przybliżeniu liniowo zależą od odwrotności czasu relaksacji dielektrycznej podłużnej, τ_L^{-1} przy czym wartości k_g wyznaczone w rozpuszczalnikach tworzących wiązania wodorowe są wyższe niż w rozpuszczalnikach aprotycznych o podobnym τ_L . Przyczyną tego efektu może być wpływ szybszych procesów relaksacji dielektrycznej na szybkość reorientacji cząsteczek rozpuszczalnika lub różnica w położeniu miejsca reakcji w obu grupach rozpuszczalników.

Na podstawie danych literaturowych i uzyskanych w niniejszej pracy porównano wpływ rodzaju rozpuszczalnika na kinetykę homo- i heterogennego przeniesienia elektronu w układzie PPD/PPD⁺. Dane kinetyczne dotyczące reakcji homogennej przedyskutowano w oparciu o model równowagi przed reakcją. Stwierdzono, że wpływ dynamiki molekularnej rozpuszczalnika na szybkość tej reakcji jest prawdopodobny.

V. LITERATURA

1. Z. Galus „Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej”, PWN, Warszawa 1977
2. N. Sutin, w „Progress in Inorganic Chemistry”, vol. 30, red. S. Lippard, Wiley Interscience 1983, str. 441
3. R.W. Gurney, Proc. Roy. Soc. A, 134 (1931) 137
4. N.S. Hush, J. Chem. Phys., 43 (1958) 962
5. R.A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem., 15 (1964) 155
6. R.A. Marcus, J. Chem. Phys., 43 (1965) 679
7. W.G. Lewicz, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., 4 (1966) 249
8. R.R. Dogonadze, w „Reactions of Molecules at Electrodes”, red. N.S. Hush, Wiley Interscience, London 1971, str. 135
9. R.R. Dogonadze, A.M. Kuzniecowa, T.M. Marsagiszwili, Electrochim. Acta, 25 (1980) 1
10. H. Gerischer, Z. Phys. Chem. NF, 26 (1960) 223, 236
11. J. O'M Bockris, S.U'M Khan „Quantum Electrochemistry”, Plenum Press, New York 1979
12. S.U'M Khan, J.O'M Bockris w „Comprehensive Treatise of Electrochemistry” Vol. 7, red. J.O'M Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, Plenum Press, New York 1984
13. J. Ulstrup „Charge Transfer in Condensed Media”, Springer Verlag, Berlin 1979
14. J.M. Hale, J. Electroanal. Chem., 19 (1968) 315
15. J.M. Hale w „Reactions of Molecules at Electrodes”, red. N.S. Hush, Wiley Interscience, London 1971, str. 229
16. J.T. Hupp, M.J. Weaver, J. Phys. Chem., 88 (1984) 1463
17. J.T. Hupp, M.J. Weaver, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6107
18. J.T. Hupp, H.Y. Liu, J.K. Farmer, T. Gennett, M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem., 168 (1984) 313

19. M-S. Chan, A.C. Wahl, J. Phys. Chem., 86 (1982) 126
20. M.J. Weaver, T. Gennett, Chem. Phys. Lett., 113 (1985) 213
21. T. Gennett, D.F. Milner, M.J. Weaver, J. Phys. Chem., 89 (1985) 2787
22. B.S. Brunshwig, C. Creutz, D.H. Macartney, T.K. Sham, N. Sutin, Farad. Discuss. Chem. Soc., 74 (1982) 113
23. J.T. Hupp, M.J. Weaver, J. Phys. Chem., 89 (1985) 2795
24. H. Elżanowska, Z. Borkowska, Z. Galus, J. Electroanal. Chem., 151 (1983) 251
25. C. Rüssel, W. Jaenicke, Electrochim. Acta, 27 (1982) 1745
26. L. Ebersson, Adv. Phys. Org. Chem., 18 (1983) 79
27. G. Grampp, W. Jaenicke, Ber. Buns. Ges., 88 (1984) 325, 335
28. W. Harrer, G. Grampp, W. Jaenicke, Chem. Phys. Lett., 112 (1985) 263
29. C. Rüssel, W. Jaenicke, J. Electroanal. Chem., 180 (1984) 205
30. R. Dietz, M.D. Peover, Discuss. Farad. Soc., 45 (1968) 154
31. B.J. Hubert, D.J. Smith, J. Electroanal. Chem., 31 (1971) 333
32. J.I. Kharkhats, Elektrochimija, 10 (1974) 588
33. A. Yamagishi, J. Phys. Chem., 80 (1976) 1271
34. M.E. Peover, J.S. Powell, J. Electroanal. Chem., 20 (1969) 427
35. W.R. Fawcett, J.I. Kharkhats, J. Electroanal. Chem., 47 (1973) 413
36. J.T. Hupp, M.J. Weaver, J. Phys. Chem., 88 (1984) 1860
37. J.T. Hupp, M.J. Weaver, J. Phys. Chem., 89 (1985) 1601
38. V. Gutmann "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York 1979
39. A. Barański, W.R. Fawcett, J. Electroanal. Chem., 100 (1979) 185

40. H. Eyring, J. Chem. Phys., 3 (1935) 107
41. P. Delahay „Double Layer and Electrode Kinetics”, Wiley Interscience, New York 1965
42. J.M. Saveant, D. Tessier, Farad. Discuss. Chem. Soc., 74 (1982) 57
43. H. Reiss, J. Chem. Phys., 18 (1950) 996
44. J.T. Hupp, M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem., 152 (1983) 1
45. R.A. Marcus, Int. J. Chem. Kin., 13 (1981) 865
46. A.M. North „The Collisional Theory of Chemical Reactions in Liquids”, Methuen, London 1969
47. B.L. Tembe, H.L. Newton, M.D. Newton, J. Chem. Phys., 76 (1982) 1490
48. L.D. Zusman, Chem. Phys., 49 (1980) 295
49. I.V. Aleksandrow, Chem. Phys., 51 (1980) 449
50. M.J. Owczinnikowa, Teor. Eksp. Chim., 17 (1981) 507
51. D.F. Calef, P.G. Wolynes, J. Phys. Chem., 87 (1983) 3387
52. D.F. Calef, P.G. Wolynes, J. Chem. Phys., 78 (1983) 470
53. L.D. Zusman, Elektrochimija, 21 (1985) 621
54. N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davies „Dielectric Properties and Molecular Behaviour”, Van Nostrand, London 1969
55. A.M. Frumkin „Potencjały Nulowego Zarjada”, Nauka, Moskwa 1979
56. L. Cooper, J.A. Harrison, Electrochim Acta, 29 (1984) 1147
57. E. Ahlberg, V.D. Parker, Acta Chem. Scand. B, 37 (1983) 723
58. A.J. Fry, C.S. Hutchins, L.L. Chung, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 591
59. D.A. Corrigan, D.H. Evans, J. Electroanal. Chem., 106 (1980) 287
60. W.R. Fawcett, J.S. Jaworski, J. Phys. Chem., 87 (1983) 2972

61. T. Gennett, M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem., 186 (1985) 179
62. M.D. Mackey, H. Peat, J. Electroanal. Chem., 137 (1982) 185
63. P. Nielaba, T. Knowles, F. Forstman, J. Electroanal. Chem., 183 (1985) 329
64. D. De Ford, D.N. Hume, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 5321
65. A. Lasia, J. Electroanal. Chem., 42 (1973) 253
66. T.M. Krygowski, M. Lipsztajn, Z. Galus, J. Electroanal. Chem., 42 (1973) 261
67. B.G. Chauchan, W.R. Fawcett, A. Lasia, J. Phys. Chem., 81 (1977) 1476
68. M.E. Peover, J.D. Peover, J.D. Davis, J. Electroanal. Chem., 6 (1963) 46
69. T. Fujinaga, K. Izutsu, T. Nomura, J. Electroanal. Chem., 29 (1974) 227
70. A. Lasia, M.K. Kalinowski, J. Electroanal. Chem. 36 (1972) 611
71. T. Nagaoka, S. Okazaki, T. Fujinaga, J. Electroanal. Chem., 133 (1982) 89
72. M.K. Kalinowski, Chem. Phys. Lett., 7 (1970) 55
73. G. Gritzner, H. Muraier, V. Gutmann, J. Electroanal. Chem., 105 (1979) 185
74. K.J. Vetter "Electrochemical Kinetics", Academic Press, New York 1967
75. W.R. Fawcett, A. Lasia, J. Phys. Chem., 82 (1978) 1114
76. U. Mayer, Pure. Appl. Chem., 51 (1979) 1679
77. J.S. Jaworski, Monats. Chem., 115 (1984) 415
78. M. Sharp, J. Electroanal. Chem., 38 (1973) 193
79. M. Grzeszczuk, D.E. Smith, J. Electroanal. Chem., 157 (1983) 205

80. C. Rüssel, W. Jaenicke, Z. Phys. Chem. NF, 139 (1984) 97
81. T. Biegler, E.R. Gonzalez, R. Parsons, Coll. Czech. Chem. Commun., 36 (1971) 414
82. J.W. Diggle, A.J. Parker, D.A. Owensby, Aust. J. Chem., 28 (1975) 237
83. A. Barański, W.R. Fawcett, J. Electroanal. Chem., 94 (1973) 237
84. S. Sahami, M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem., 122 (1981) 171
85. A. Kapturkiewicz, B. Behr, Inorg. Chim. Acta, 69 (1983) 247
86. X. Zhang, J. Leddy, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 3719
87. A. Kapturkiewicz, B. Behr, J. Electroanal. Chem., 179 (1984) 187
88. K.M. Kadish, J.Q. Ding, T. Malinski, Anal. Chem., 56 (1984) 1741
89. J.O. Howell, R. Wightman, J. Phys. Chem., 88 (1984) 3915
90. B.A. Kowert, L. Marcoux, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 5538
91. E.S. Young, M-S. Chan, A.C. Wahl, J. Phys. Chem., 84 (1980) 3094
92. T.T.T. Li, M.J. Weaver, C.H. Brubaker Jr., J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 2381
93. B. Paduszek, M.K. Kalinowski, Electrochim. Acta, 26 (1983) 639
94. V. Dvorak, I. Nemeč, J. Zyka, Microchem. J., 12 (1967) 324
95. R. Adams "Electrochemistry at Solid Electrodes", M. Dekker, New York 1969
96. V. Solis, T. Iwasita, M.C. Giordano, J. Electroanal. Chem., 73 (1976) 91

97. K. Krishaji, A. Hausingh, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 827
98. J.H. Calderwood, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*,
78 (1956) 1295
99. S. Chandra, D. Nath, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 5299
100. H. Behret, F. Schmithals, J. Barthel, *Z. Phys. Chem. NF*,
96 (1975) 79
101. A.H. Price, W.L. Brownsell, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 4004
102. E.A.S. Cavel, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*, 70 (1974) 78
103. J. Crosley, S.W. Tucker, S. Weiler, *Trans. Far. Soc.*,
62 (1966) 576
104. P. Winsor IV, R.H. Cole, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 2486
105. J.A. Saxton, R.A. Bond, G.T. Coats, R.N. Dickinson,
J. Chem. Phys., 37 (1962) 2132
106. H.A. Rizk, I.M. Elanvar, *Z. Phys. Chem NF*, 62 (1968) 225
107. H.A. Rizk, N. Youseef, *Z. Phys. Chem. NF*, 58 (1968) 100
108. C.K. Mann, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 3, Marcel
Dekker, New York 1969, str. 57-134
109. M. Kolthoff, J.F. Coetsee, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 850
110. D. Britz, *J. Electroanal. Chem.*, 88 (1978) 309
111. C. Amatore, J.M. Saveant, G. Tessier, *J. Electroanal.
Chem.*, 146 (1983) 37
112. W. Kemula, J. Zawadowska, *Fresenius. Z. Anal. Chem.*,
300 (1980) 39
113. M.M. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2539
114. R.P. Frankenthal, I. Shain, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956)
2969
115. G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 461
116. J.E.B. Randles, *Trans. Far. Soc.*, 44 (1948) 327
117. A. Ševcik, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 13 (1949) 349
118. R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1351

119. R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706
120. R. Payne, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 7 (1970) 1
Marcel Dekker, New York 1970
121. A. Kapturkiewicz, M. Opałło, *J. Electroanal. Chem.*,
185 (1985) 15
122. R. Payne, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 489
123. R. Payne, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3598
124. W.R. Fawcett, R.O. Loutfy, *J. Electroanal. Chem.*,
39 (1972) 185
125. G.J. Hills, R.M. Reeves, *J. Electroanal. Chem.*, 38 (1972) 1
126. W.A. Kuzniecowa, N.G. Wasilkiewicz, B.B. Damaskin,
Elektrochimija, 6 (1970) 1339
127. W.R. Fawcett, B.M. Ikeda, J.B. Sellan, *Can. J. Chem.*,
57 (1979) 2268
128. W.R. Fawcett, R.O. Loutfy, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 230
129. E. Arndt, J. Boguś, J. Dojlido, I. Osińska, P.K. Wrona,
Polish. J. Chem., 56 (1984) 307
130. T. Kakutani, H. Kinishota, M. Senda, *Rev. Polarogr.*,
6 (1969) 427
131. W.R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem.*, 22 (1969) 19
132. W.R. Fawcett, S. Levine, *J. Electroanal. Chem.*, 43 (1973)
175
133. R. Fernandez-Pini, M. Spiro w „Physical Chemistry of
Organic Solvents Systems”, red. A.K. Covington, T. Dickin-
son, Plenum Press, London 1973, str. 525-680
134. R.D. Singh, M.M. Husain, *Z. Phys. Chem. NF*, 94 (1975) 193
135. R.C. Paul, J.S. Banait, S.P. Narula, *Z. Phys. Chem. NF*,
94 (1975) 199
136. R.C. Paul, J.S. Banait, S.P. Narula, *Aust. J. Chem.*,
28 (1975) 321

137. O.A. Petri, I.G. Chomczenko, J. Electroanal. Chem.,
43 (1973) 175
138. E.J. Aleksiejewa, W.A. Safonow, O.A. Petri, Elektrochimi-
ja, 20 (1984) 945
139. A. Kapturkiewicz, B. Behr, J. Electroanal. Chem.,
163 (1984) 189
140. M. Opałko, B. Behr, A. Kapturkiewicz, J. Electroanal.
Chem., 182 (1985) 427
141. D.S. Gill, J.S. Cheema, Electrochim. Acta, 27 (1982) 1267
142. M.L. Jansen, H.L. Yeager, J. Phys. Chem., 77 (1973) 3089
143. L. Werblan, A. Suzdorf, J. Lesiński, Bull. Acad. Pol. Sci.,
Ser. Sci. Chim., 28 (1980) 627
144. R. Lane, A.T. Hubbard, J. Phys. Chem., 81 (1977) 734
145. W. Jaenicke, informacja prywatna
146. C.J.F. Bötcher, P. Bordevijk, „Theory of Electric Polari-
zation” Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1978
147. S.K. Garg, C.P. Smyth, J. Phys. Chem., 69 (1965) 1294
148. D. Hupert, H. Kanety, E.M. Kosower, Chem. Phys. Lett.,
84 (1981) 48
149. E.M. Kosower, D. Hupert, Chem. Phys. Lett., 96 (1983) 433
150. K.G. Spears, L.E. Cramer, Chem. Phys., 30 (1978) 1
151. A. von Jena, H.E. Lessing, Chem. Phys. Lett., 78 (1981) 187
152. E.F. Gudgin Templeton, E.L. Quitevis, G.A. Kenney-Wallace,
J. Phys. Chem., 89 (1985) 3238
153. G. van der Zwan, J.T. Hynes, J. Chem. Phys., 76 (1982) 2993
154. G. van der Zwan, J.T. Hynes, J. Chem. Phys., 78 (1983) 4174
155. G. van der Zwan, J.T. Hynes, Chem. Phys. Lett.,
101 (1983) 367
156. G. Gritzner, J. Electroanal. Chem., 144 (1983) 259



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.252/86



8000000004202