

Z. 635

Pani Docent dr háb. Barbarze Behr
Składam serdeczne podziękowanie
za życzliwość, opiekę i pomoc
podczas wykonywania mojej
pracy doktorskiej

A-21-7

K-9-175

Andrzej Kapturkiewicz

WPLYW ROZPUSZCZALNIKA NA KINETYKĘ PROCESÓW
ELEKTRODOWYCH SALENOWYCH KOMPLEKSÓW
WYBRANYCH METALI PRZEJŚCIOWYCH

Praca doktorska wykonana w Zakładzie
Fizykochemicznych Metod Analitycznych
Instytutu Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Pod kierunkiem Pani Docent dr hab. Barbary Behr

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.236/84



70000000008859

W a r s z a w a
1983



B 236/84

S p i s t r e ś c i

	s.
WSTĘP	5
I. CZĘŚĆ LITERATUROWA	
I.1. Termodynamika i kinetyka procesów elektrodowych	
I.1.1. Uwagi wstępne	7
I.1.2. Teorie opisujące szybkość procesów elektrodowych	
I.1.2.1. Teoria absolutnych szybkości reakcji	8
I.1.2.2. Teoria Marcusa	13
I.1.3. Czynniki wpływające na parametry procesu elektrodowego	
I.1.3.1. Struktura podwójnej warstwy elektrycznej	19
I.1.3.2. Wpływ stężenia i rodzaju elektrolitu podstawowego	21
I.1.3.3. Wpływ rozpuszczalnika	24
I.1.3.4. Wpływ budowy cząsteczek depolaryzatora	26
I.2. Wyznaczanie parametrów kinetycznych procesu elektrodowego przy użyciu woltametrii cyklicznej	27
I.2.1. Proces odwracalny	28
I.2.2. Proces nieodwracalny	29
I.2.3. Proces quasi-odwracalny	30
I.3. Fizykochemia salenowych kompleksów metali przejściowych	
I.3.1. Struktura i metody otrzymywania	31
I.3.2. Ważniejsze reakcje chemiczne	35
I.3.3. Procesy elektrodowe	36
II. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	
II.1. Odczynniki	39
II.2. Aparatura	40

II,3. Procedury wyznaczania parametrów procesu elektrodowego	42
III. WYNIKI i WNIOSKI	
III.1. Uwagi wstępne	46
III.2. Potencjały standardowe	53
III.3. Współczynniki dyfuzji	59
III.4. Szybkość procesów elektrodowych	
III.4.1. Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego TEAP	
III.4.1.1. Reakcje w ACN i DMF	62
III.4.1.2. Reakcje Co(salen) i Cu(salen) w DMSO, PC, DMA i HMPT	72
III.4.2. Wpływ rozpuszczalnika	75
III.4.3. Współczynniki przejścia	85
IV. STRESZCZENIE	89
V. LITERATURA	94

W S T Ę P

Zasady Schiffa, otrzymywane w wyniku kondensacji pierwszorzędowych amin z aktywnymi związkami karbonyłowymi, zawierając grupę azometinową $-RC=N-$ posiadającą zdolność tworzenia wiązań kompleksowych z jonami metali (zwłaszcza przejściowych) na różnych stopniach utlenienia. Kompleksy tego typu - znane od roku 1840, to jest od czasu wyodrębnienia produktu reakcji octanu miedzi, aldehydu salicylowego i amoniaku [1] - odegrały i nadal odgrywają dużą rolę w rozwoju chemii związków koordynacyjnych. Świadczy o tym olbrzymia liczba prac poświęconych syntezie oraz właściwościom fizykochemicznym tych związków [2, 3]. Ze wszystkich klas kompleksów z zasadami Schiffa były badane związki otrzymane z pochodnych aldehydu salicylowego i acetyloacetonu. Wśród nich kompleksy z ligandem, będącym produktem kondensacji dwóch cząsteczek aldehydu salicylowego z jedną cząsteczką etylenodwuaminy (tzw. H_2salen), zasługują na szczególną uwagę ze względu na ich własności fizykochemiczne [4], zwłaszcza zdolności do katalizowania niektórych reakcji homogennych, utleniania i redukcji oraz odwracalnego wiązania tlenu i tlenku węgla [5].

Również elektrochemia stabilnych kompleksów metali przejściowych jest coraz intensywniej rozwijana ze względu na jej teoretyczne i praktyczne znaczenie [6-10]. Z teoretycznego punktu widzenia związki kompleksowe metali przejściowych z dużymi ligandami organicznymi są dobrymi układami modelowymi do testowania teorii opisujących przebieg procesu elektrodowego. Znajomość elektrochemii tych kompleksów może mieć także pewne znaczenie praktyczne, na przykład przy projektowaniu nowych

tak zwanych elektrod modyfikowanych, służących do elektrokatalitycznych reakcji utleniania lub redukcji. Ligandy zawierające grupę azometinową $-RC=N\rightarrow$ mają zdolność stabilizowania niskich i wysokich stopni utlenienia metalu, z tego względu mogą one także znaleźć zastosowanie w układach magazynujących energię elektryczną tzw.ogniwach redox.

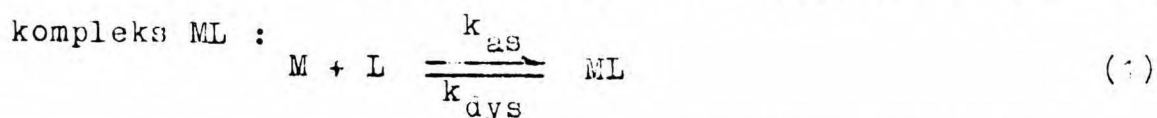
Jednym z zagadnień o dużej aktualności we współczesnej elektrochemii jest wpływ rozpuszczalnika na parametry procesu elektrodowego, zwłaszcza na szybkość przeniesienia ładunku przez granicę faz elektroda - roztwór. Tym zagadnieniem zajmowało się stosunkowo niewielu badaczy i problem ten jest dotychczas otwarty. Oba powyższe powody skłoniły mnie do zajęcia się bliżej procesami elektrodowymi salenowych kompleksów metali przejściowych ze szczególnym uwzględnieniem wpływu rozpuszczalnika na kinetykę przeniesienia ładunku.

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

I.1. Termodynamika i kinetyka procesów elektrodowych

I.1.1. Uwagi wstępne

W wyniku reakcji jonu metalu M z ligandem L powstaje



Zachowanie się kompleksu podczas przebiegu reakcji elektrodowej zależy od wartości stałych szybkości tworzenia (k_{as}) i dysocjacji (k_{dys}) oraz czasu trwania elektrolizy (t). Zgodnie z van Leeuwenem [11] kompleksy ML możemy podzielić na trzy klasy:

1. Kompleksy labilne: $k_{\text{as}} \cdot k_{\text{dys}}^{-1/2} t^{1/2} \gg 1$
2. Kompleksy quasi-labilne: $k_{\text{as}} \cdot k_{\text{dys}}^{-1/2} t^{1/2} \sim 1$
3. Kompleksy stabilne: $k_{\text{as}} \cdot k_{\text{dys}}^{-1/2} t^{-1/2} \ll 1$

W przypadku kompleksów labilnych zachodzi podczas reakcji elektrodowej proces redukcji lub utlenienia jonu M ; w przypadku kompleksów stabilnych obserwuje się redukcję lub utlenienie cząsteczki ML. Przypadek kompleksów quasi-labilnych odpowiada zachowaniu się pośredniemu, na przykład w przypadku polarografii obserwuje się fale odpowiadające redukcji wolnego metalu i jego kompleksu. Podobne rozważania można przeprowadzić także w przypadku kompleksów o stechiometrii różnej od 1:1.

Metody elektrochemiczne odegrały olbrzymią rolę w badaniach składu, trwałości i szybkości tworzenia się kompleksów klas 1 i 2. Zagadnienia te omówione są szczegółowo między innymi w monografii Crowa [12] . Klasa 3, czyli kompleksy stabilne, do których należą także kompleksy z zasadami Schiffa, spotykają się z coraz większym zainteresowaniem elektrochemików, zwłaszcza-

cza od czasu wprowadzenia do praktyki elektroanalizy rozpuszczalników niewodnych.

W najprostszym przypadku, gdy obie formy układu redox pozostają w roztworze, proces elektrodowy składa się zasadniczo z dwu stadiów: transport depolaryzatora do elektrody i przeniesienie ładunku elektrycznego przez granicę faz. W zależności od tego, które stadium jest wolniejsze, kinetyka procesu jest limitowana dyfuzją lub szybkością przeniesienia ładunku. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z procesem odwracalnym, w drugim - z procesem nieodwracalnym (w sensie elektrochemicznym). Gdy obie szybkości są porównywalne proces nazywamy quasi-odwracalnym (por. [13]). Oczywiście dla tego samego procesu możemy - zmieniając warunki jego prowadzenia, np. szybkość zmian potencjału w chronowoltoamperometrii cyklicznej, potencjał elektrody w chronoamperometrii itd. - zmienić stosunek szybkości transportu do szybkości przeniesienia ładunku. Tak więc pojęcie odwracalności procesu elektrodowego nie jest jednoznaczne i w zasadzie, mówiąc o odwracalności lub nieodwracalności, należy określić bliżej warunki, w jakich prowadzona jest dana reakcja elektrodowa.

I.1.2. Teorie opisujące szybkość procesów elektrodowych

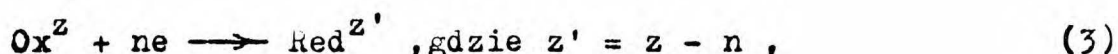
I.1.2.1. Teoria absolutnych szybkości reakcji

Zgodnie z równaniem Eyringa [14], wyprowadzonego na podstawie teorii kompleksu aktywnego, stałą szybkości (k) dowolnej reakcji chemicznej można wyrazić równaniem:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp - \frac{\Delta G_{\neq}^{\circ}}{RT} \quad (2)$$

gdzie: k_B , h , R , T oznaczają odpowiednio stałą Boltzmana,

stałą Plancka, stałą gazową i temperaturę w skali bezwzględnej; ΔG_{\neq}° jest tak zwaną standardową swobodną energią aktywacji. Teoretyczne obliczenie tej wartości wymagałoby założenia szczegółowego modelu stanu przejściowego, co przy obecnym stanie wiedzy nie zawsze jest możliwe, zwłaszcza w przypadku procesów elektrodowych. Aby pokonać tę trudność, zakłada się [15] podział procesu elektrodowego:



na pięć stadiów:

- 1) substrat reakcji (3) o ładunku z znajduje się w głębi roztworu, natomiast n elektronów wewnątrz metalu elektrody o potencjale φ_m ;
- 2) substrat reakcji (3) znajduje się w płaszczyźnie maksymalnego zbliżenia o potencjale φ_r , natomiast n elektronów nadal przebywa w metalu;
- 3) osiągnięty zostaje stan przejściowy o energii G_{\neq}° ;
- 4) produkt reakcji (3) o ładunku z' znajduje się nadal w płaszczyźnie maksymalnego zbliżenia;
- 5) produkt reakcji (3) oddala się w głąb roztworu poza obszar podwójnej warstwy elektrycznej, gdzie potencjał φ przyjmujemy umownie równy zeru.

Standardowe energie poszczególnych stadiów można wyrazić następującymi wzorami:

$$G_1^{\circ} = \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + n\mu_e^{\circ} - nF\varphi_m \quad (4)$$

$$G_2^{\circ} = \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + n\mu_e^{\circ} - nF\varphi_m + zF\varphi_r \quad (5)$$

$$G_4^{\circ} = \mu_{\text{red}}^{\circ} + z'F\varphi_r = \mu_{\text{red}}^{\circ} + (z - n)F\varphi_r \quad (6)$$

$$G_5^{\circ} = \mu_{\text{red}}^{\circ} \quad (7)$$

w których z, z' są ładunkami substratu i produktu reakcji (3),

μ_{Ox}° , μ_{red}° , μ_e° oznaczają standardowe potencjały chemiczne Ox i Red w roztworze oraz elektronów w metalu elektrody, F zaś jest stałą Faradaya. Podczas przejścia ze stadium 2) do stadium 4) następuje zmiana energii elektrycznej układu $= nF(\varphi_m - \varphi_r)$. Ułamek tej zmiany energii $= \alpha nF(\varphi_m - \varphi_r)$, zgodnie z założeniami opisywanej w tym rozdziale teorii, odpowiada zmianom energii elektrycznej podczas przejścia ze stadium 2) do stadium 3). Tak więc energię stanu przejściowego można wyrazić zależnością :

$$G_{\neq}^{\circ} = G_3^{\circ} = \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + \overrightarrow{\Delta\mu} + n\mu_e^{\circ} - nF\varphi_m + 2F\varphi_r + \alpha nF(\varphi_m - \varphi_r) \quad (8)$$

gdzie $\overrightarrow{\Delta\mu}$ oznacza różnicę standardowych potencjałów chemicznych substratu reakcji i kompleksu aktywnego. Energię aktywacji procesu redukcji $\overrightarrow{\Delta G_{\neq}^{\circ}} = G_{\neq}^{\circ} - G_1^{\circ}$ możemy więc przedstawić zależnością:

$$\overrightarrow{\Delta G_{\neq}^{\circ}} = \overrightarrow{\Delta\mu} + zF\varphi_r + \alpha nF(\varphi_m - \varphi_r) \quad (9)$$

Wprowadzony współczynnik α nazywany jest katodowym współczynnikiem przejścia lub współczynnikiem przeniesienia elektronu procesu katodowego. Podobnie standardową swobodną energię aktywacji reakcji utlenienia wyraża zależność :

$$\overleftarrow{\Delta G_{\neq}^{\circ}} = \overleftarrow{\Delta\mu} + z'F\varphi_r - \beta nF(\varphi_m - \varphi_r) \quad (10)$$

gdzie β jest odpowiednio anodowym współczynnikiem przejścia lub współczynnikiem przeniesienia elektronu procesu anodowego, związanym z α następującą zależnością: $\alpha + \beta = 1$, zaś $\overleftarrow{\Delta\mu}$ jest różnicą standardowych potencjałów chemicznych produktu reakcji i kompleksu aktywnego.

Przy potencjale elektrody φ_m^{eq} , równym potencjałowi równowagowemu reakcji (3), proces elektrodowy biegnie w obu kierunkach z jednakową szybkością. Ponieważ przy potencjale stan-

standardowym φ_m^0 , zgodnie z równaniem Nernsta :

$$\varphi_m^{eq} = \varphi_m^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (11)$$

aktywności obu form, utlenionej a_{ox} i zredukowanej a_{red} , są sobie równe, równe też są stałe szybkości obu reakcji:

utlenienia i redukcji, oraz obie odpowiadające im energie aktywacji $\overleftarrow{\Delta G_{\neq}^0}$ i $\overrightarrow{\Delta G_{\neq}^0}$. Z powyższego wynika równość

$$\overrightarrow{\Delta \mu} + \alpha n F \varphi_m^0 = \overleftarrow{\Delta \mu} - \beta n F \varphi_m^0 = \Delta G_a^0 \quad (12)$$

ΔG_a^0 jest standardową swobodną energią aktywacji procesu elektrodowego przy potencjale elektrody $= \varphi_m^0$. Łącząc równanie (12) z równaniami (9) i (10) otrzymujemy :

$$\overrightarrow{\Delta G_{\neq}^0} = \Delta G_a^0 + \alpha n F (\varphi_m - \varphi_m^0) + (z - \alpha n) F \varphi_r \quad (13)$$

oraz

$$\overleftarrow{\Delta G_{\neq}^0} = \Delta G_a^0 - \beta n F (\varphi_m - \varphi_m^0) + (z' - \beta n) F \varphi_r \quad (14)$$

Gdy $\varphi_m - \varphi_m^0 = 0$, obserwowana energia aktywacji procesu elektrodowego różni się od energii standardowej o człon $(z - \alpha n) F \varphi_r$, odzwierciedlający wpływ potencjału φ_r , wynikający z obecności elektrycznej warstwy podwójnej na granicy faz elektroda - roztwór, nazywany poprawką Frumkina.

Energia aktywacji $\Delta G_a^0 + (z - \alpha n) F \varphi_r$ i odpowiadająca jej stała szybkości reakcji elektrodowej k_s wskazują bezpośrednio jak szybki jest proces elektrodowy:

$$k_s = \frac{k_B T}{h} \exp - \frac{\Delta G_a^0}{RT} \exp(\alpha n - z) \frac{F \varphi_r}{RT} = k_s^0 \exp(\alpha n - z) \frac{F \varphi_r}{RT} \quad (15)$$

k_s^0 , tak zwana rzeczywista stała szybkości procesu elektrodo-

wego, jest na ogół różna od obserwowanej stałej szybkości k_s ze względu na wpływ elektrycznej warstwy podwójnej. W przypadku gdy porównujemy procesy elektrodowe biegnące w różnych warunkach, na przykład w różnych rozpuszczalnikach, powinniśmy oczywiście porównywać rzeczywiste stałe szybkości procesu elektrodowego k_s^0 .

Omawiana teoria jest oparta na założeniu monotoniczności zmian energii elektrycznej podczas przejścia od stadium 2) do stadium 3). Prawdźliwość tego założenia bywa czasami krytykowana [16], niemniej jednak otrzymane równania dobrze opisują zależność stałych szybkości procesów elektrodowych od potencjału elektrody (por. [17]).

Równanie (15) może być również zapisane w następującej postaci, bardziej użytecznej w praktyce elektrochemicznej :

$$k_s = Z \exp \frac{-\Delta H_a^0}{RT} \exp (\alpha n - z) \frac{F \varphi_r}{RT}, \quad (16)$$

gdzie ΔH_a^0 jest entalpią aktywacji, Z zaś częstością zderzeń cząsteczek substratu reakcji elektrodowej z elektrodą:

$$Z = (RT/2\mathcal{M})^{1/2} = \frac{k_B T}{h} \exp \frac{\Delta S_a^0}{R}, \quad (17)$$

gdzie M - masa cząsteczkowa depolaryzatora; ΔS_a^0 - entropia aktywacji. Entalpia aktywacji ΔH_a^0 jest w prosty sposób związana z doświadczalną energią aktywacji E_a ($\Delta H_a^0 = E_a - RT$); w niezbyt wysokich temperaturach, dla typowych wartości E_a obie wielkości różnią się nieznacznie. Równania (15) i (16) nie są dokładnie ścisłe, w członie przedeksponcyjnym powinien pojawić się współczynnik aktywności kompleksu aktywnego γ^\ddagger (por. [18]), który może być zależny zarówno od środowiska reakcji, jak i od potencjału elektrody. Biorąc pod uwagę

powyższe konkluzje, równanie opisujące szybkość reakcji elektrodowej może być przedstawione następująco :

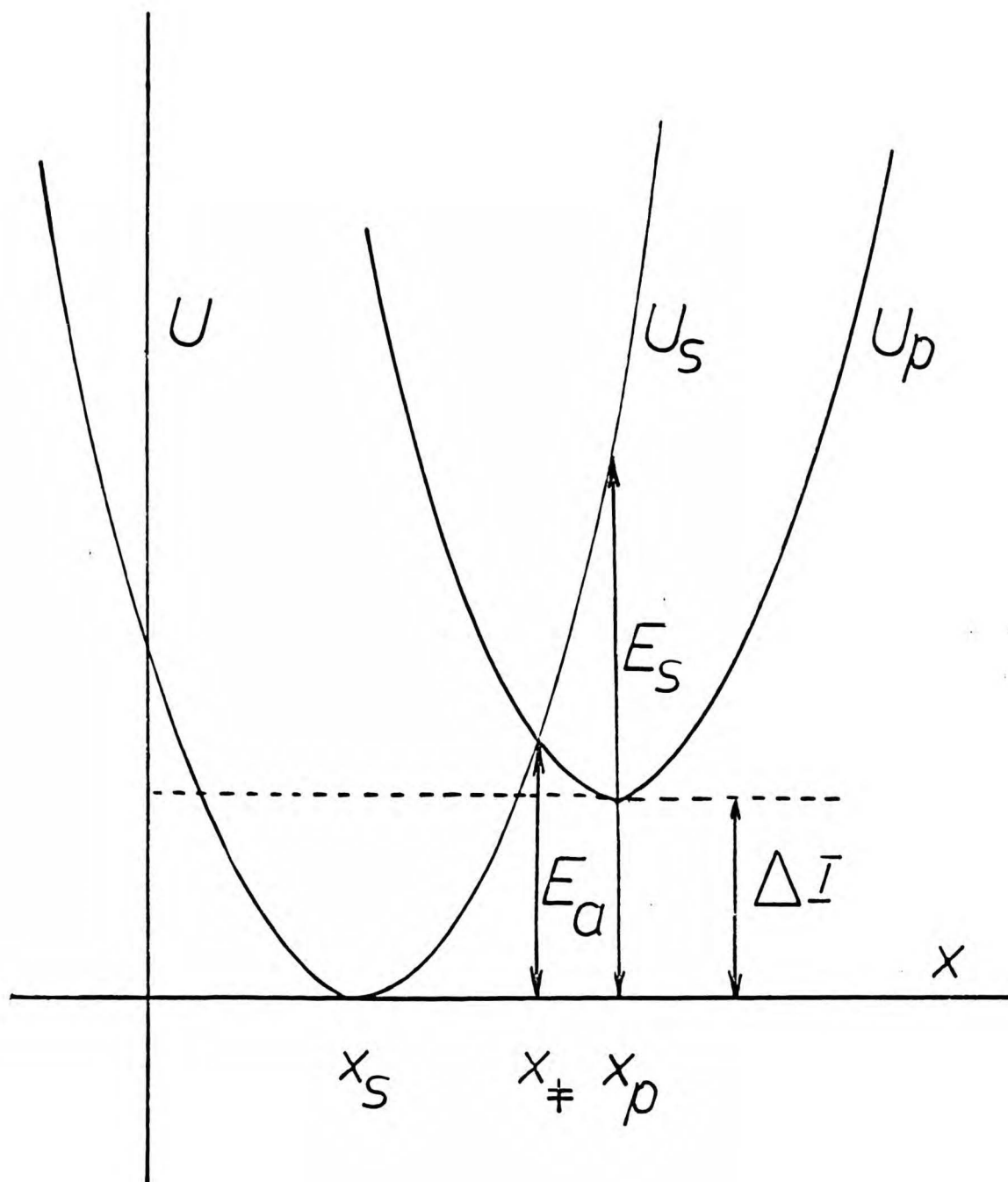
$$k_s = \gamma^{\neq} Z \exp \frac{-E_a}{RT} \exp (\alpha n - z) \frac{F \varphi_r}{RT} \quad (18)$$

Jest ono słuszne dla tak zwanych reakcji adiabatycznych, gdy zderzenia cząsteczek depolaryzatora z elektrodą są całkowicie sprężyste, w przeciwnym przypadku liczba zderzeń efektywnych Z_{ef} jest mniejsza od Z . Współczynnik proporcjonalności Z_{ef} i Z bywa nazywany współczynnikiem transmisji χ , który dla procesów adiabatycznych jest równy jedności.

Teoria absolutnych szybkości reakcji dobrze opisuje zarówno wpływ elektrody, jak i budowy warstwy podwójnej (poprzez potencjał φ_r) na kinetykę procesu elektrodowego, ale ze względu na przyjęte założenia teoria ta nie daje możliwości oszacowania wartości E_a oraz nie podaje, jakie czynniki na nią wpływają. Możliwość taką stwarza teoria Marcusa [19-22] opisana w następnym rozdziale.

I. 1.2.2. Teoria Marcusa

Teoria Marcusa oparta jest na założeniu, że energie stanów początkowego i końcowego można przedstawić jako energie prostych oscylatorów harmonicznyc. Między energią potencjalną prostego oscylatora harmonicznego a przemieszczeniem x istnieje zależność paraboliczna. Przebieg zmian energii podczas reakcji przeniesienia ładunku może więc być opisany przy pomocy dwu przecinających się parabol. Energia punktu zerowego oscylatora stanu końcowego jest przesunięta o $-\Delta I$ w stosunku do energii punktu zerowego oscylatora stanu początkowego, którą umownie przyjmuje się za równą zeru (rys.1 na s.14).



Rys.1. Paraboliczne krzywe energii potencjalnej U dla oscylatorów harmonicznych stanu początkowego (U_s) i końcowego (U_p)

Odcięta x (na rys.1) przedstawia, w jednym wymiarze, wielo-wymiarowe przemieszczenia atomów cząsteczki depolaryzatora i jego otoczki solwatacyjnej. Jest oczywiste, że przy powyższych założeniach teoria Marcusa opisuje tylko stosunkowo proste reakcje elektrodowe, w których nie ulegają zerwaniu stare i nie powstają nowe wiązania chemiczne; natomiast proces przeniesienia ładunku pociąga za sobą zmiany kątów i długości wiązań w reagującej cząsteczce. Energia E_s jest energią, którą należy dostarczyć reagentowi, aby przyjął strukturę produktu reakcji. E_a jest energią, którą należy dostarczyć reagującej moleku-
le, by mogło nastąpić przeniesienie elektronu zgodnie z zasadą Francka-Condon. Proste rozważania matematyczne prowadzą do zależności wiążącej energię aktywacji E_a z energią reorganizacji E_s i z różnicą energii stanów początkowego i końcowego ΔI :

$$E_a = (E_s + \Delta I) / 4 E_s \quad (19)$$

Zgodnie z teorią Marcusa energia reorganizacji (E_s) jest sumą trzech energii: energii reorientacji cząsteczki depolaryzato-ra (tzw.wewnętrzna energia reorganizacji E_i), energii reor-ganizacji pierwszej sfery solwatacyjnej (E_e) oraz energii re-organizacji pozostałych sfer solwatacyjnych (E_o) :

$$E_s = E_i + E_e + E_o \quad (20)$$

Rozróżnienie między E_e i E_o wynika z różnego charakteru sił oddziaływań pomiędzy substancją rozpuszczoną a rozpusz-czalnikiem.

Energia reorganizacji wewnętrznej (E_i) może być obliczona z następującej zależności:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_n \frac{\lambda_{np} \lambda_{ns}}{\lambda_{np} + \lambda_{ns}} (\Delta x_n)^2 \quad (21)$$

gdzie: λ_{np} , λ_{ns} są stałymi siłowymi n-tego wiązania w cząsteczce, Δx_n jest zmianą długości tego wiązania. Równanie (21) wynika bezpośrednio z założeń teorii Marcusa: cząsteczka jest zbiorem niezależnie drgających oscylatorów harmoniczych, oraz z równania opisującego energię oscylatora harmonicznego.

Energię reorganizacji zewnętrznej sfery solwatacyjnej można obliczyć z prostego modelu Borna (opisującego zmianę energii przy zmianie stałej dielektrycznej środowiska ϵ) przy uwzględnieniu zjawiska tak zwanego nasycenia dielektrycznego.

Dla cząsteczek sferycznych o promieniu r energia E_0 może być wyrażona zależnością :

$$E_0 = \frac{n^2 e_0^2}{4\pi \epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{n_D^2} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{2d} \right) \quad , \quad (22)$$

gdzie: e_0 - ładunek elektronu, n - liczba wymienianych elektronów, d - odległość centrum reagującej cząsteczki od powierzchni elektrody, n_D - współczynnik załamania światła danego rozpuszczalnika, ϵ_0 - przenikalność dielektryczna próżni. Dla dużych cząsteczek, na przykład związków organicznych, odległość od elektrody d jest w przybliżeniu równa promieniowi r cząsteczki. W tym przypadku zależność (22) przyjmuje następującą, prostszą postać :

$$E_0 = \frac{n^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{n_D^2} \right) \quad (23)$$

Do podobnych zależności prowadzą rozważania przeprowadzone dla cząsteczek o symetrii innej niż sferyczna. Człon $1/r - 1/2d$ jest jednak w tym przypadku bardziej rozbudowany (por.[23]).

Przy obecnym stanie wiedzy największe trudności w obliczeniach energii reorganizacji pierwszej sfery solwatacyjnej (E_e). Na ogół, zwłaszcza dla cząsteczek dużych i słabo solwatowanych,

przyjmuje się, że ten człon jest zanedbywalnie mały. W przypadku gdy energia ta ma istotne znaczenie, na przykład redukcja prostych jonów metali, energia aktywacji E_a nie może być w prosty sposób obliczona. W tego typu przypadkach na ogół wartości E_a określa się w sposób empiryczny (por. [24]).

Różnica energii stanu początkowego i końcowego ΔI zależy od potencjału elektrody i potencjału φ_r w miejscu reakcji. Gdy reakcja jest prowadzona przy potencjale elektrody równym potencjałowi standardowemu danego układu redox i potencjał $\varphi_r = 0$, wtedy oczywiście $\Delta I = 0$ (z warunku równowagi). Wartość różnicy energii ΔI można obliczyć z następującego wyrażenia :

$$\Delta I = nF(\eta_o - \varphi_r), \quad (24)$$

gdzie: $\eta_o = \varphi_m - \varphi_m^o$ jest nadnapięciem dla układu standardowego ($a_{ox} = a_{red}$).

Teoria Marcusa nie wprowadza w podawanych zależnościach współczynnika przejścia α . Ponieważ z definicji α odpowiada zmianie E_a przy zmianach η_o , różniczkując wyrażenie (19) względem η_o otrzymać można w prosty sposób jego wartość [21].

$$\alpha = \frac{\partial E_a}{\partial \Delta I} = \frac{2(E_s + \Delta I)}{4 E_s} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta I}{2 E_s} = \frac{1}{2} + \frac{nF(\eta_o - \varphi_r)}{2 E_s} \quad (25)$$

Z powyższej zależności wynika, że w obszarze niewielkich napięć η_o i dla małych wartości φ_r współczynnik przejścia α powinien być równy 0,5. Powinien on również zależeć od nadnapięcia elektrody η_o i od potencjału w miejscu reakcji φ_r . Dla wielu reakcji elektrodowych współczynnik przejścia jest rzeczywiście bliski 0,5, natomiast zależność α od η nie była



dotychczas obserwowana. Wynika to prawdopodobnie z niedoskonałości metod eksperymentalnych w badaniach kinetyki reakcji elektrodowych. Aby zmierzyć wartości stałych k_s w szerokim zakresie η należy badać wolne reakcje elektrodowe, dla których zależność α od η jest nieznacząca ze względu na duże wartości E_s . Poza tym wzrost stałej szybkości k_s jest w pewnym stopniu kompensowany przez zmiany ϕ_r wraz z potencjałem elektrody. Należy sądzić jednak, że dalsze udoskonalenia metod eksperymentalnych w badaniach kinetyki elektrodowej pozwolą na weryfikację teorii Marcusa lub wskażą na zbytne uproszczenia i nieściśności przyjęte przy jej wyrowadzaniu.

Na podstawie teorii Marcusa stała szybkości reakcji elektrodowej może być wyrażona następującą zależnością :

$$k_s = Z \exp \frac{-(E_s + \Delta I)^2}{4 RT E_s} = Z \exp \frac{- [E_s + nF(\eta - \phi_r)]^2}{4 RT E_s} \quad (26)$$

Z zależności tej, a także z zależności (18), wynika, że obie teorie przewidują istotny wpływ podwójnej warstwy elektrycznej na kinetykę procesu elektrodowego (poprzez potencjał ϕ_r). Wpływ warstwy podwójnej jest oczywiście związany z jej budową, która będzie omówiona w następnym rozdziale.

Na zakończenie należy wyraźnie zaznaczyć, że obie podstawowe teorie są słuszne w przypadku braku oddziaływań specyficznych pomiędzy materiałem elektrody a substratem lub produktem reakcji elektrodowej.

I.1.3. Czynniki wpływające na parametry procesu elektrodowego

I.1.3.1. Struktura podwójnej warstwy elektrycznej

Reakcje redox zachodzą w warstwie przyelektrodowej, której struktura wpływa na parametry opisujące kinetykę przeniesienia ładunku: stałe szybkości k_s i współczynniki przejścia α , β . Obserwowane wartości tych parametrów zależą od potencjału φ_r w tym punkcie warstwy podwójnej, gdzie zachodzi reakcja. Odległość d od elektrody jest na ogół równa promieniowi reagującej cząsteczki. Zgodnie z propozycją Frumkina [15] przyjmuje się, że odległość d znajduje się na granicy warstw: sztywnej i rozmytej, gdzie potencjał (oznaczany przez φ_2) może być w prosty sposób obliczony na podstawie teorii Guy-Chapmana [15] opisującej warstwę rozmytą. Dla elektrolitów typu $z' - z'$ (gdzie z' jest wartościowością kationu lub anionu) odpowiednia zależność jest następująca :

$$q_d = (8 \varepsilon \varepsilon_0 R T C_E)^{1/2} \sinh \left(\frac{z' F \varphi_2}{2 R T} \right), \quad (27)$$

gdzie: q_d - ładunek jonów w warstwie rozmytej, C_E - stężenie elektrolitu w głębi roztworu.

W przypadku braku specyficznej adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego ładunek warstwy rozmytej (q_d) jest równy, co do absolutnej wartości, ładunkowi elektrody q_m , który może być obliczony z eksperymentalnych wartości pojemności różniczkowej warstwy podwójnej C_{dl} :

$$q_d = -q_m = - \int_{E_{zc}}^E C_{dl} dE \quad (28)$$

Całka oznaczona w równaniu (28) jest obliczana w granicach: E_{zc} - potencjał zerowego ładunku, E - potencjał elektrody, dla którego obliczamy wartość q_m .

W przypadku specyficznej adsorpcji jonów ładunek elektrody q_m jest równoważony przez ładunek warstwy rozmytej q_d oraz ładunek zaadsorbowanych jonów q_i :

$$-q_m = q_d + q_i = q_d + \Theta \cdot q_i^1 \quad (29)$$

Stopień pokrycia powierzchni Θ jest związany z ładunkiem zaadsorbowanych jonów q_i zależnością: $\Theta = q_i / q_i^1$, w której q_i^1 jest ładunkiem odpowiadającym całkowitemu pokryciu powierzchni ($\Theta = 1$). Zależność pomiędzy ilością zaadsorbowanych jonów a stężeniem elektrolitu opisywana jest najczęściej przy użyciu izoterm adsorpcji, izoterm Frumkina lub wirialnej, uwzględniających siły odpychania. W przypadku dużych wartości stałej oddziaływań A i średnich wartości stopnia pokrycia Θ (0,2 ÷ 0,8) obie izotermy uproszczą się do tak zwanej izotermy logarytmicznej (por. [25]):

$$A \cdot \Theta = \ln \beta \cdot c_E \quad (30)$$

Stała adsorpcji β zależy od ładunku elektrody q_m . Zależność ta wynika z liniowej (najczęściej obserwowanej) zależności swobodnej adsorpcji od ładunku elektrody.

$$\ln \beta = \ln \beta_0 + q_m \cdot \frac{\partial \ln \beta}{\partial q_m}, \text{ gdzie } \frac{\partial \ln \beta}{\partial q_m} = \text{const} \quad (31)$$

Ze względu na przyjęte założenia stosowalność poprawki Frumkina (obliczanej na podstawie teorii warstwy podwójnej) jest ograniczona do rozcieńczonych roztworów i promieni depolaryzatora zbliżonych do rozmiarów jonów elektrolitu podstawo-

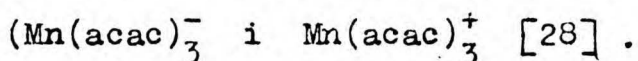
wego. Zastosowanie poprawki Frumkina w innych warunkach jest dyskusyjne, ale czasami daje zaskakująco dobre rezultaty (por. [26]). Wynika to prawdopodobnie z kompensowania się błędów powstałych podczas wyprowadzania zależności (27).

Sposób uwzględniania wpływu warstwy podwójnej jest nadal sprawą dyskusyjną; poprawka Frumkina jest, mimo wszystkich zastrzeżeń, niezwykle użyteczna i pozwala - przynajmniej jakościowo - opisać wpływ warstwy podwójnej.

Z przedstawionych wyżej rozważań wynika, że rodzaj i stężenie elektrolitu podstawowego a także rodzaj rozpuszczalnika wpływają na kinetykę reakcji elektrodowej poprzez modyfikację parametrów warstwy podwójnej. Niezależnie od tego bezpośredniego wpływu rozpuszczalnik i elektrolit podstawowy mogą wpływać na parametry opisujące proces elektrodowy poprzez oddziaływanie z produktem, substratem lub kompleksem aktywnym danej reakcji elektrochemicznej.

I.1.3.2. Wpływ stężenia i rodzaju elektrolitu podstawowego

Wpływ jonów elektrolitu podstawowego (poza efektami wynikającymi z budowy podwójnej warstwy elektrycznej) związany jest przede wszystkim ze zjawiskami asocjacji. Zjawisko to towarzyszy zwłaszcza procesowi elektroredukcji obojętnych cząsteczek organicznych w obecności kationów metali alkalicznych i ziem alkalicznych [27], ale było także obserwowane w przypadku elektrodowych reakcji związków kompleksowych. Przykładem mogą być wyniki otrzymane przez Gritznera i współpracowników; stwierdzili oni tworzenie się asocjacji jonowych z produktami redukcji i utlenienia acetyloacetonianu manganu (III) :



W przypadku tworzenia się asocjatyw jonowych potencjał formalny (E^0) danego układu redox zależy od stężenia elektrolitu podstawowego. Przesunięcie tego potencjału ΔE zależy od stężeń (aktywności) jonów tworzących asocjat, jego stechiometrii oraz trwałości, wyrażonej przez stałą asocjacji K_{as} , i może być obliczone przy użyciu zależności analogicznych do równań de Forda i Hume'a [29] opisujących wpływ reakcji kompleksowania na dany proces elektrodowy. Dla najprostszego przypadku asocjatu typu 1:1, tak zwanej pary jonowej, ΔE może być obliczone (por.[30]) z zależności :

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln (1 + K_{as} C_E) \quad (32)$$

Znak przesunięcia potencjału formalnego zależy od tego, czy reakcji asocjacji ulega produkt, czy substrat reakcji elektrodowej.

Wraz ze zmianą potencjału formalnego (E^0) zmieni się oczywiście, zależny od stężenia elektrolitu podstawowego i potencjału elektrody, potencjał φ_2 . Oba te efekty spowodują zmianę mierzonej eksperymentalnie stałej szybkości procesu elektrodowego (k_s) zgodnie z równaniami (13) i (14). Sumaryczny efekt może być opisany przy użyciu koncepcji Vettera [31]. W przypadku tworzenia się trwałych par jonowych ($K_{as} C_E \gg 1$) przez produkt reakcji elektrodowej, oba efekty (zmiana E^0 i φ_2) są sobie przeciwstawne. Potencjał φ_2 jest liniową funkcją logarytmu C_E ($\partial \varphi_2 / \partial \ln C_E = 1$), podobnie jak i ΔE ; szybkość reakcji elektrodowej jest więc niezależna od stężenia elektrolitu podstawowego ($\partial \ln k_s / \partial \ln C_E = 0$). Zjawisko takie było obserwowane między innymi przez Fawcetta i Lasię dla redukcji nitromezitylenu w roztworach zawierających nadchlorany sodu i litu [32].

Stałe asocjacji tworzących się asocjatów zależą od rodzaju jonów i środowiska reakcji. Wpływ jonów elektrolitu podstawowego związany jest z tak zwanym potencjałem jonowych zdefiniowanym jako stosunek wartościowości do promienia danego jonu [33]. Wpływ rozpuszczalnika związany jest przede wszystkim z oddziaływaniami z jonami elektrolitu podstawowego [34]. Stałe asocjacji (K_{as}) zależą również od rodzaju i budowy cząsteczek depolaryzatora [35].

W przypadku adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego oraz gdy płaszczyzna reakcji elektrodowej znajduje się w odległości x mniejszej niż grubość warstwy wewnętrznej x_2 , na proces elektrodowy mogą wpływać oddziaływania depolaryzatora z jonami w warstwie przyelektrodowej. W takim przypadku potencjał standardowy układu redox nie ulegnie zmianie, szybkość reakcji elektrochemicznej może być natomiast większa, niż by to wynikało z wartości poprawki Frumkina. Zależność wiążąca eksperymentalną stałą szybkości k_s z "prawdziwą" stałą szybkości k_s^0 jest następująca [36,37] :

$$\ln \frac{k_s}{k_s^0} = c q_i + \alpha_{exp} \frac{q_2 F}{RT}, \text{ gdzie:} \quad (33)$$

c - parametr opisujący oddziaływania między depolaryzatorem a ładunkiem aktywnych powierzchniowo jonów q_i . Dla słabych oddziaływań ($c \rightarrow 0$) wpływ budowy warstwy podwójnej może być opisany w prosty sposób przy pomocy poprawki Frumkina, mimo że płaszczyzna reakcji (x) jest różna od zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza (x_2), zmieni się natomiast wartość współczynnika przejścia α [38-40] :

$$\alpha_{exp} = + \left(\frac{z - \alpha_n}{n} \right) \left(\frac{x_2 - x}{x_2} \right) \quad (34)$$

Eksperymentalnie obserwowany α_{exp} jest w tym przypadku różny

różny od "prawdziwego" współczynnika przejścia α . W przypadku jednoelektronowej redukcji ($n = 1$) cząsteczki obojętnej ($z = 0$) równanie (34) upraszcza się do postaci :

$$\alpha_{\text{exp}} = \frac{x}{x_2} \alpha \quad (35)$$

I.1.3.3. Wpływ rozpuszczalnika

Zagadnienie wpływu rozpuszczalnika analizuje się najczęściej korzystając z modeli oddziaływań : substancja rozpuszczona - rozpuszczalnik, wynikających z teorii fizycznych, albo stosuje się do tego celu koncepcje oddziaływań chemicznych typu kwas Lewisa - zasada Lewisa [41,42] .

Modele fizyczne, utożsamiające energię ΔG_{solv} z obniżeniem energii potencjalnej ładunku lub dipola, wynikającym ze zmiany stałej dielektrycznej środowiska ϵ [43,44] , opisują w najlepszym przypadku jedynie jakościowo fakty doświadczalne.

Efekt rozpuszczalnikowy, oparty na koncepcji oddziaływań donorowo-akceptorowych, najczęściej bywa opisywany przy użyciu prostych, na ogół liniowych, równań empirycznych. Podejście takie wynika bezpośrednio z trudności w wykonywaniu odpowiednich obliczeń kwantowomechanicznych.

W zależności od tego, czy badana substancja rozpuszczona jest kwasem, czy zasadą Lewisa - decydującą rolę odgrywają własności zasadowe lub kwasowe danego rozpuszczalnika. Do oceny stopnia kwasowości rozpuszczalników używanych jest wiele parametrów: Z (Kossower [45]), E_T (Dimroth i Reichardt [46]), Y (Grunwald i Winstein [47]) oraz AN (Mayer, Gutmann, Gregor [48]). Zasadowość rozpuszczalnika może być natomiast wyrażona parametrami: B (Koppel i Palm [49]), B_1 (Koppel i Paju [50]) oraz DN (Gutmann [51]).

W ostatnich latach najczęściej używane są : DN (liczba donorowa) i AN (liczba akceptorowa) [52]. DN jest zdefiniowana jako ujemna wartość entalpii tworzenia kompleksu (adductu) $SbCl_5$ z jedną cząsteczką rozpuszczalnika, w rozcieńczonych roztworach w 1,2-dwuchloroetanie. Wartości AN odpowiadają natomiast przesunięciu chemicznemu NMR jąder P^{31} w tlenku trójetylofosfiny rozpuszczonej w danym rozpuszczalniku.

W przypadku procesu elektrodowego wpływ rozpuszczalnika związany jest z oddziaływaniami z substratem, produktem i kompleksem aktywnym danej reakcji elektrochemicznej.

Znak i wielkość przesunięcia potencjału standardowego reakcji redox zależą od różnicy energii solwatacji substratu i produktu tej reakcji. W przypadku redukcji cząsteczki obojętnej lub anionu potencjał standardowy jest tym bardziej dodatni, im większą wartość ma AN danego rozpuszczalnika (por. [53,54]). Podobnie w przypadku utlenienia cząsteczki obojętnej potencjał standardowy jest tym mniej dodatni, im większą wartość ma DN danego rozpuszczalnika (por. [55,56]). Powyższe obserwacje można wytłumaczyć silniejszymi oddziaływaniami jonów z rozpuszczalnikiem.

W przypadku tworzenia się par jonowych (asocjatyw). Wpływ rozpuszczalnika należy rozpatrywać zarówno pod kątem oddziaływań z depolaryzátorem (produkt lub substrat reakcji elektrodowej), jak i z jonami elektrolitu podstawowego. Na ogół oddziaływanie z jonami elektrolitu podstawowego są silniejsze i wpływ rozpuszczalnika na potencjał standardowy układu redox wynika ze zmian stałej równowagi reakcji asocjacji jonowej (por. [57]).

Wpływ rozpuszczalnika na kinetykę procesu elektrodowego jest stosunkowo mało zbadany. Nieliczne, dostępne w literaturze

dane doświadczalne (por. [24 i 58]) wskazują, że stała szybkości k_s^0 zależy w istotny sposób od rodzaju rozpuszczalnika. Jest to wynik sprzeczny z prostą teorią Marcusa - por. równ. (22) - według której wpływ rozpuszczalnika powinien być nieznaczny. Dla większości używanych w elektrochemii rozpuszczalników człon $(1/\epsilon - 1/n_D^2)$ jest praktycznie stały. Niezgodność faktów doświadczalnych z teorią wynika najprawdopodobniej z przybliżenia modelu Borna, użytego do opisu zmian energii aktywacji procesu elektrodowego.

Rodzaj rozpuszczalnika wpływa także na współczynniki dyfuzji (D) substancji ulegających reakcjom elektrodowym. Zmiana współczynnika dyfuzji może być opisana przy użyciu równania Stokesa-Einsteina:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi r \eta} \quad , \quad (36)$$

w którym η jest lepkością rozpuszczalnika. Równanie to jest przybliżone, bowiem promień cząsteczki (r) depolaryzatora może się zmieniać ze zmianą rozpuszczalnika, na przykład w wyniku tworzenia się stałych solwatów

I.1.3.4. Wpływ budowy cząsteczek depolaryzatora

W prostym modelu reakcja elektrodowa związana jest z przeniesieniem elektronu pomiędzy powierzchnią metalu a najniższym niezajętym (redukcja) lub najwyższym zajętym (utlenienie) orbitalem molekularnym cząsteczki depolaryzatora. Biorąc pod uwagę powyższe założenie Maccoll [59] wykazał, że pomiędzy potencjałem standardowym (E_{ox}^0 lub E_{red}^0) a energiami odpowiednich orbitali (zajętego E_{HOMO} lub wolnego E_{LUMO}) powinny istnieć zależności prostoliniowe, o nachyleniu właściwym dla danej serii związków (analogów) w określonych warunkach doświadczenia.

Podobne rozważania prowadzą do wniosku o liniowej zależności E_{ox}^0 i potencjału jonizacyjnego oraz E_{red}^0 i powinowactwa elektronowego dla danej serii związków [60]. Także w przypadku związków kompleksowych potencjał standardowy reakcji elektrodowej związany jest z energiami orbitali molekularnych [61].

Budowa cząsteczek depolaryzatora wpływa również na szybkość procesów elektrodowych. Ze wzrostem masy cząsteczkowej danej substancji M maleje częstość zderzeń Z - por. równ.(17) - oraz zmienia się energia reorganizacji "wewnętrznej" E_i (równ.(18)). Cząsteczki duże natomiast są na ogół słabiej solwatowane i powinny mieć mniejsze wartości energii reorganizacji pierwszej sfery solwatacyjnej E_e i pozostałych sfer solwatacyjnych E_o (równ.(22)). Powyższe efekty działają w przeciwnych kierunkach. Regułą jest jednak, że spadek częstości zderzeń (Z) i wzrost E_i nie jest równoważony zmniejszeniem się wartości E_e i E_o . Tak więc w serii analogów reakcja elektrodowa jest tym wolniejsza, im bardziej rozbudowana jest cząsteczka depolaryzatora (por. [62]).

I.2. Wyznaczanie parametrów kinetycznych procesu elektrodowego przy użyciu woltametrii cyklicznej

Zgodnie z uwagami przedstawionymi w rozdz.I.1.1. stosunek szybkości procesu elektrodowego do szybkości transportu depolaryzatora do elektrody decyduje o stopniu odwracalności procesu elektrodowego. W przypadku woltametrii wzrost szybkości polaryzacji elektrody V powoduje (w ogólnym przypadku) zmianę charakteru danego procesu elektrodowego z odwracalnego poprzez quasi-odwracalny do całkowicie nieodwracalnego. W tych trzech przypadkach równania krzywych potencjał - prąd mają różne formy.

Zagadnienie to było badane przez wielu autorów i poszczególne przypadki zostały szczegółowo opisane.

I.2.1. Proces odwracalny

W przypadku procesu odwracalnego, szybkość przeniesienia ładunku jest dużo większa od szybkości transportu do elektrody, a więc niemożliwe jest wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji elektrodowych. Analiza krzywych woltametrycznych pozwala jednak wyznaczyć potencjał standardowy układu redox, liczbę wymienianych elektronów (n) oraz współczynnik dyfuzji (D).

Prąd piku (i_p) związany jest ze stężeniem depolaryzatora tak zwanym równaniem Randlesa-Ševčika [63,64] :

$$i_p = 0,4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} A D^{1/2} V^{1/2} C_{ox}^0, \quad \text{gdzie:} \quad (37)$$

V - szybkość polaryzacji, A - powierzchnia elektrody, C_{ox}^0 - stężenie depolaryzatora w głębi roztworu.

Potencjał standardowy danego układu redox można wyznaczyć opierając się na pracach Nicholson [65] oraz Frankenthala i Shaina [66]. Potencjał piku (E_p) związany jest z potencjałem standardowym zależnością:

$$E_p = E^0 + 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (38)$$

(znaki: - i + odpowiadają procesom redukcji lub utlenienia).

Podobna zależność opisuje potencjał połowy piku :

$$E_{p/2} = E^0 + 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (39)$$

Z połączenia równań (38) i (39) otrzymuje się wyrażenie wiążące potencjały piku i połowy piku :

$$E_{p/2} - E_p = + 2,20 \frac{RT}{nF} = + \frac{56,5}{n} \text{ mV (dla } T=25^\circ\text{C)} \quad (40)$$

Potencjał standardowy układu redox może być w prosty sposób wyznaczony na podstawie analizy krzywych woltametrii cyklicznej:

$$E^{\circ} = \frac{1}{2} (E_{pc} + E_{pa}) \quad , \quad \text{gdzie :} \quad (41)$$

E_{pc} , E_{pa} - potencjały pików katodowego i anodowego. Równanie (41) można otrzymać w prosty sposób z zależności (38), podobnie jak i wyrażenie opisujące różnicę potencjałów pików anodowego i katodowego w woltametrii cyklicznej:

$$E_{pc} - E_{pa} = - 2,22 \frac{RT}{nF} = - \frac{57}{n} \quad \text{mV (dla } T = 25^{\circ}\text{C)} \quad (42)$$

1.2.2. Proces nieodwracalny

Równania opisujące zależność potencjał - prąd, w przypadku woltametrii, rozwiązali w sposób ścisły Nicholson i Shain [67]. Równanie opisujące potencjał pików prądu ma postać:

$$E_p = E^{\circ} - \frac{RT}{\alpha nF} (0,78 - \ln k_s) + \frac{1}{2} \ln (D_{ox} \alpha nFV/RT) \quad (43)$$

lub

$$(E_p - E^{\circ}) \alpha n + \frac{RT}{2F} \ln (D_{ox} \pi \alpha nFV/RT k_s^2) = - 5,34 \quad \text{mV} \quad (44)$$

Potencjał połowy pików opisany jest podobną zależnością :

$$(E_{p/2} - E^{\circ}) \alpha n + \frac{RT}{2F} \ln (D_{ox} \pi \alpha nFV/RT k_s^2) = 42,36 \quad \text{mV} \quad (45)$$

Z równań (44) i (45) można w prosty sposób podać zależność wiążącą potencjały pików i połowy pików w przypadku procesu nieodwracalnego:

$$E_{p/2} - E_p = 1,857 \frac{RT}{\alpha nF} = \frac{48}{\alpha n} \quad \text{mV (dla } T = 25^{\circ}\text{C)} \quad (46)$$

Wszystkie powyższe równania opisują proces redukcji. W przypadku reakcji utlenienia zależności są podobne: zamiast katodowego współczynnika przejścia α pojawia się anodowy współczynnik

przejścia β , ponadto obserwowane przesunięcia potencjałów mają kierunek przeciwny. Powyższe równania opisują proces nieodwracalny, to jest taki, w którym szybkość transportu depolaryzatora znacznie przekracza szybkość przeniesienia ładunku. Cdnoszą się one do przypadków, gdy rozsuniecie potencjałów E_{pc} i E_{pa} jest większe od $200/n$ mV.

I.2.3. Proces quasi-odwracalny

Krzywe woltametryczne procesu quasi-odwracalnego opisali Matsuda i Ayabe [68]. Podany przez nich opis jest jednak zbyt skomplikowany, by mógł być stosowany w praktyce. Znacznie prostsze jest wyznaczanie stałych szybkości procesu elektrodowego (quasi-odwracalnego) na podstawie krzywych woltametrii cyklicznej zgodnie z teorią podaną przez Nicholsona [69]. Szybkość procesu elektrodowego jest powiązana z funkcją Ψ zdefiniowaną równaniem:

$$\Psi = \left(D_{ox}/D_{red} \right)^{\alpha/2} \cdot \frac{k_s (RT)^{1/2}}{(\sqrt{I/nFVD_{ox}})^{1/2}} \quad (47)$$

Z kolei funkcja Ψ jest związana z różnicą potencjałów piku anodowego i katodowego. Rozwiązanie to nie może jednak być przedstawione w postaci analitycznej, w praktyce należy posługiwać się danymi stabelaryzowanymi przez Nicholsona. Zaletą tej metody jest brak zależności $E_{pa} - E_{pc}$ od współczynników przejścia w przedziale $0,3 \div 0,7$.

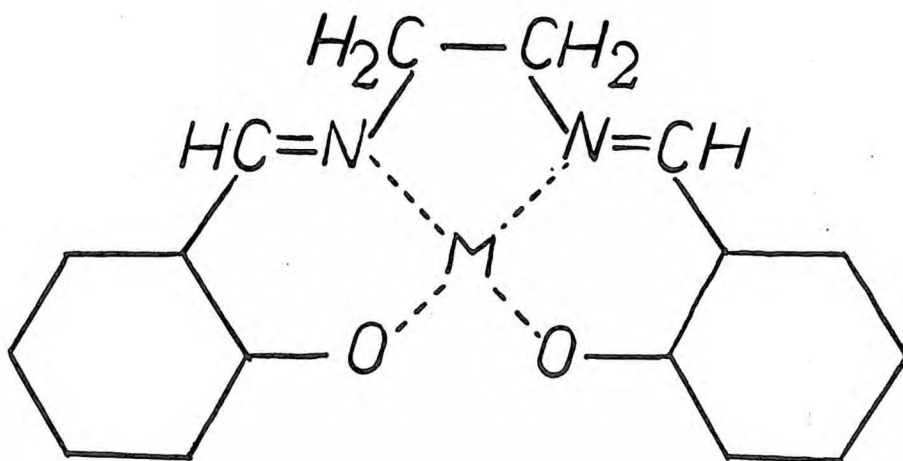
Wszystkie podane równania opisują ściśle procesy elektrodowe biegnące w warunkach dyfuzji liniowej. W praktyce można ich również używać w przypadku elektrod sferycznych, jeśli jest spełniona empiryczna zależność $r_0^2 v \geq 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ [70],

gdzie r_0 jest promieniem elektrody. Dla $r_0 = 0,1$ cm minimalna szybkość polaryzacji V musi być większa od $10 \text{ m V} \cdot \text{s}^{-1}$.

I.3. Fizykochemia salenowych kompleksów metali przejściowych

I.3.1. Struktura i metody otrzymywania

W wyniku kondensacji dwóch cząsteczek aldehydu salicylowego z jedną cząsteczką etylenodwuaminy otrzymuje się N,N' -bis(salicylideno)etylenodwuaminę, związek będący dwuprotonowym kwasem (protony grup fenylowych) i czterokleszczowym ligandem typu N_2O_2 . Ligand ten tworzy z dwuwartościowymi jonami metali kompleksy o ogólnym wzorze $M(\text{salen})$. Struktura tego typu kompleksów przedstawiona jest schematycznie na rysunku 2.



Rys.2. Schematyczne przedstawienie struktury kompleksów typu $M(\text{salen})$

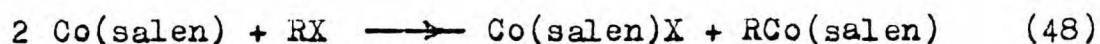
Najprostszą metodą otrzymywania tego typu związków, opisaną po raz pierwszy przez Pfeiffera i współpracowników [71] oraz Dubsy'ego i Sokóla [72], jest reakcja chlorku metalu MCl_2 z aldehydem salicylowym w obecności etylenodwuaminy i octanu sodu,

prowadzona w mieszaninach wodno-etanolowych. W pierwszym stadium reakcji powstaje ligand, który następnie reaguje z jonem metalu i otrzymany kompleks wytrąca się z powodu jego niskiej rozpuszczalności. W późniejszych pracach Fee i West [73,74] otrzymywali salenowe kompleksy metali przejściowych w reakcji soli metalu z uprzednio otrzymanym ligandem, uzyskując wyższe wydajności.

Badania rentgenowskie wykazują, że otrzymane związki mają strukturę płaską, niezależnie od rodzaju atomu centralnego [75-79]. Przykładami tego typu kompleksów są: $\text{Co}(\text{salen})$, $\text{Ni}(\text{salen})$ i $\text{Cu}(\text{salen})$.

W przypadku wartościowości jonu metalu centralnego wyższej od +2, odpowiednie kompleksy także mogą być otrzymywane, z tym jednak że w sferze koordynacyjnej muszą znajdować się dodatkowe ligandy mające ładunek ujemny, w najprostszym przypadku jony chlorowca, na przykład Cl^- . Przykładami tego typu związków mogą być $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$ [80] oraz $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}$ [81].

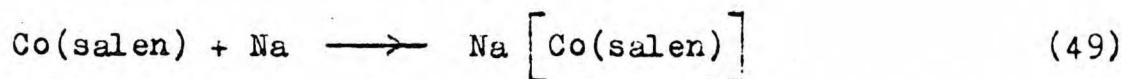
Inną klasą salenowych kompleksów metali trójwartościowych są związki typu $\text{R Co}(\text{salen})$ - gdzie R jest anionorodnikiem alkilowym, arylowym lub acylowym - zawierające trwałe wiązanie węgiel - metal [82 - 85]. Związki tego typu mogą być otrzymane w bezpośredniej reakcji odpowiedniej chlorowcopochodnej RX z $\text{Co}(\text{salen})$:



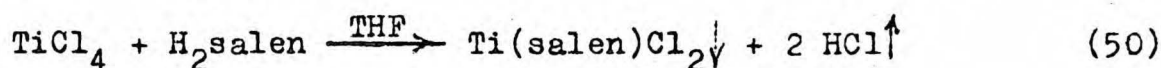
Badania strukturalne (dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego) wykazały, że metal i ligand leżą w jednej płaszczyźnie, natomiast wiązanie węgiel - metal jest do niej prostopadłe [86].

W przypadku gdy wartościowość metalu centralnego wynosi +1, cząsteczka kompleksu jest anionem $\text{M}(\text{salen})^-$ tworzącym sole

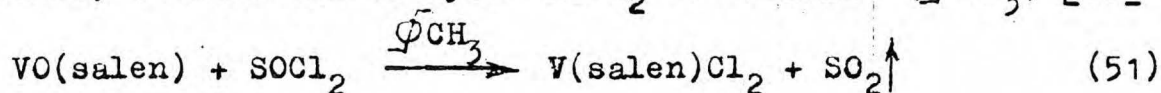
typu $\text{Na} [\text{Co}(\text{salen})]$ otrzymywane w wyniku redukcji obojętnego kompleksu metalem alkalicznym [87,88] :



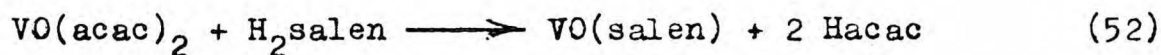
Metale o wartościowości +4 tworzą kompleksy dwóch typów: $\text{M}(\text{salen})\text{X}_2$ i $\text{MO}(\text{salen})$, gdzie M jest atomem tytanu lub wanadu. $\text{Ti}(\text{salen})\text{Cl}_2$ może być otrzymany w wyniku reakcji TiCl_4 z ligandem H_2salen w tetrahydrofuranie (THF) [91] :



Kompleks $\text{V}(\text{salen})\text{Cl}_2$ otrzymuje się w wyniku reakcji pochodnej $\text{VO}(\text{salen})$ z chlorkiem tionylu SOCl_2 w toluenie (ϕCH_3) [89] :



Pochodna wanadylowa $\text{VO}(\text{salen})$ może być natomiast otrzymana w reakcji acetyloacetonianu wanadylu $\text{VO}(\text{acac})_2$ z ligandem salenowym [90] :



Struktura rentgenowska tych związków nie była badana, należy jednak przypuszczać, że jest ona podobna do struktury innych kompleksów salenowych. Kompleks kationu wanadylowego VO^{+2} z analogiem ligandu salenowego, w którym zamiast etylenodwuaminy jest propylenodwuamina, ma strukturę piramidy o podstawie kwadratowej; atom tlenu jest prostopadły do płaszczyzny wyznaczonej przez atomy V oraz O i N ligandu [92] .

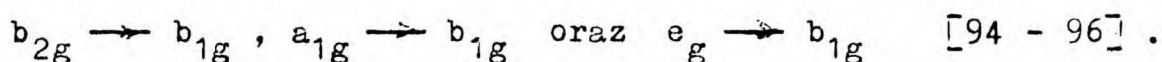
Właściwości spektroskopowe i magnetyczne związku kompleksowego wynikają bezpośrednio z jego struktury elektronowej, przede wszystkim zaś z energii i stopnia obsadzenia orbitali d jonu metalu przejściowego. W kompleksach o strukturze płaskiego

kwadratu poziom energetyczny podpowłoki d ulega rozszczepieniu na cztery podpoziomy, których energie układają się najczęściej w następującej kolejności [93]:

$$e_g(d_{xz}, d_{yz}) < a_{1g}(d_{z^2}) < b_{2g}(d_{xy}) < b_{1g}(d_{x^2 - y^2})$$

Energie najwyższego zajętego i najniższego niezajętego orbitalu odpowiadają także za reaktywność danego kompleksu i jego właściwości redox.

Podczas przeniesienia elektronu z jednego poziomu energetycznego na drugi (wyższy) zachodzi adsorpcja fali elektromagnetycznej o energii odpowiadającej różnicy między energiami obu tych poziomów. W przypadku kompleksów salenowych obserwuje się przejścia typu:



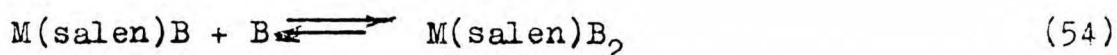
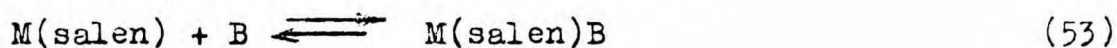
Pasma $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ i $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$, dla których długość fali leży w zakresie widzialnym, odpowiadają za barwę kompleksu. Salenowe kompleksy metali przejściowych są związkami silnie zabarwionymi, co świadczy o dużych wartościach współczynnika mocy oscylatora f w danym związku [97].

W literaturze brak jest niestety danych co do absolutnych wartości energii poziomów elektronowych w salenowych kompleksach metali przejściowych. Odpowiednie obliczenia kwantowo-mechaniczne nie były wykonywane, prawdopodobnie z powodu znacznych trudności rachunkowych.

Badane przeze mnie kompleksy salenowe: $\text{Co}(\text{salen})$ i $\text{Cu}(\text{salen})$, są paramagnetykami o podatności magnetycznej wskazującej na obecność jednego niesparowanego elektronu [98,99]. Podatność magnetyczna $\text{VO}(\text{salen})$ odpowiada kompleksowi wysokospinowemu o trzech niesparowanych elektronach [100]. Kompleksy $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$ i $\text{Ni}(\text{salen})$ są natomiast diamagnetyczne [101,102].

I.3.2. Ważniejsze reakcje chemiczne

Jak to już opisano, salenowe kompleksy metali przejściowych mają strukturę płaskiego kwadratu oraz częściowo niezapełnione orbitale d . Oba te efekty powodują, że istnieje możliwość koordynacji dodatkowych ligandów będących zasadami B w sensie Lewisa i utworzenia kompleksu o strukturze oktaedrycznej. Reakcje takie można schematycznie zapisać :



Jest oczywiste, że tendencja taka będzie silniej zaznaczona w przypadku jonów o konfiguracji d_1 do d_6 i słabiej dla jonów d_7 do d_9 . Dane literaturowe potwierdzają te uwagi. Przykładem mogą być bardzo trwałe pochodne chromu typu $\text{Cr}(\text{salen})B_2^+$, gdzie B jest cząsteczką H_2O , NH_3 lub alifatycznej aminy [103]. Podobne kompleksy tworzy kobalt na drugim i trzecim stopniu utlenienia [104,105]. Nie znane są natomiast tego typu pochodne miedzi dwuwartościowej. W tym przypadku (jon d_9) wszystkie orbitale d są zajęte i prawdopodobieństwo utworzenia dodatkowych wiązań jest znikome. Salenowe kompleksy jonów metali przejściowych d_7 do d_9 oddziałują natomiast z akceptorami elektronów, na przykład $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ [106]. Oczywiście oddziaływania pomiędzy rozpuszczalnikiem a rozpuszczonym kompleksem także można opisać w kategoriach oddziaływań donorowo-akceptorowych.

Z elektrochemicznego punktu widzenia najbardziej istotne są reakcje utlenienia i redukcji salenowych kompleksów metali przejściowych. W wyniku redukcji metalicznym sodem otrzymuje się (z obojętnych cząsteczek $M(\text{salen})$) trwałe aniony typu $M(\text{salen})^-$.

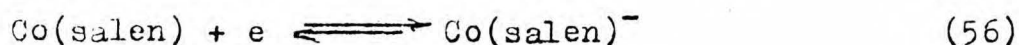
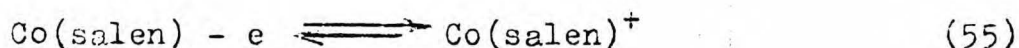
Reakcje takie były badane dla kompleksów Fe(salen) i Co(salen) [87,88]. Obojętne kompleksy typu M(salen) mogą być także utlenione do trwałego kationu, na przykład w wyniku reakcji z chlorowcem [107].

Otrzymane przez utlenienie kompleksy typu M(salen) X_n występują w roztworach w formie zdysocjowanej lub niezdisocjowanej w zależności od rodzaju metalu chlorowca X i rozpuszczalnika S. Na przykład kompleks Fe(salen)Cl [80] w przeciwieństwie do Mn(salen)Cl [108] jest niezjonizowany w roztworach w nitrometanie. Pomiarzy przewodnictwa metanolowych roztworów Ti(salen)Cl₂ wskazują na całkowitą dysocjację tego związku [109].

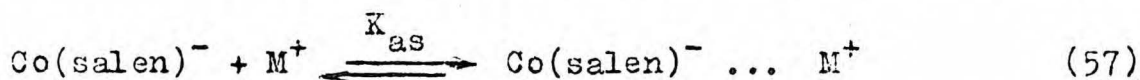
Salenowe kompleksy metali przejściowych katalizują niektóre reakcje redox. Przykładami mogą być: redukcja NO do N₂ katalizowana kompleksami Fe(salen) i Co(salen) [110], redukcja olefin katalizowana przez Pd(salen) [111], redukcja chlorowcopochodnych za pomocą NaBH₄ w obecności Co(salen) [112]. Co(salen) katalizuje utlenianie tlenem fenoli [113], kumenu [114] oraz terpenów [115].

I.3.3. Procesy elektrodowe

Atom metalu w kompleksie salenowym może występować na różnych stopniach utlenienia. Tak więc związki te powinny utleniać się lub również redukować elektrochemicznie. W literaturze są pewne dane na temat procesów elektrodowych tych kompleksów. Stosunkowo najdokładniej poznane są reakcje elektrodowe kompleksu kobaltu Co(salen). Kompleks ten może być jednoelektronowo utleniony lub zredukowany do odpowiedniego kationu i anionu (roztwory w dwumetyloformamidzie, elektroda Hg lub Pt) [116 - 119] :

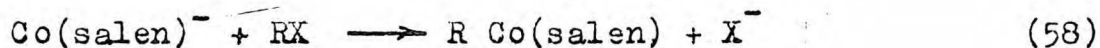


Tworzący się w reakcji (56) anion Co(salen)^- tworzy pary jonowe z kationami elektrolitu podstawowego K^+ , Na^+ , Li^+ [120] :

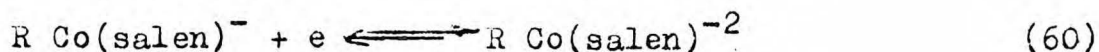
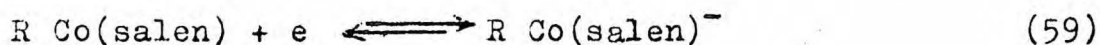


Kation Co(salen)^+ nie tworzy natomiast par jonowych z ClO_4^- . Mechanizm elektrotlenienia Co(salen) był badany także w innych rozpuszczalnikach [121] takich, jak acetonitryl, nitrometan i dwumetylosulfotlenek, w których utlenienie Co(salen) zachodzi zgodnie z reakcją (55). Hammerschmidt i Broman badali procesy elektrodowe Co(salen) w roztworach pirydynowych — 0,1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, Hg — i stwierdzili, że ich mechanizm jest zgodny z równaniami (55) i (56) [122].

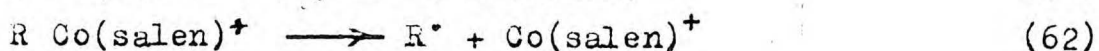
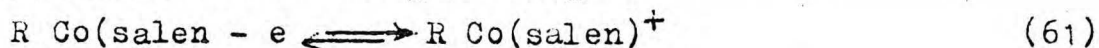
Równowagi tworzenia się adduktów Co(salen)^+ i Co(salen) z aminami - reakcje (53) i (54) - były badane przy pomocy polarografii stałoprądowej przez Costę i współpracowników [123]. Badano także elektroredukcję Co(salen) w obecności chlorków alkilowych i acylowych RX [118]. Powstający w wyniku reakcji (56) anion reaguje z RX zgodnie z następującym równaniem :



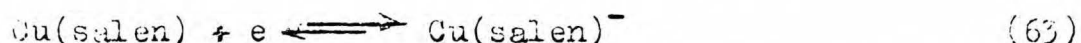
Kompleksy typu R Co(salen) mogą być odwracalnie zredukowane elektrochemicznie [116-118, 121] :



i nieodwracalnie utlenione [124-126] :

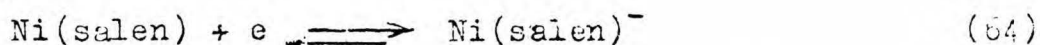


Procesy elektrodowe kompleksów salenowych innych metali przejściowych są stosunkowo mniej zbadane. $\text{Cu}(\text{salen})$ może być jednoelektronowo zredukowany do $\text{Cu}(\text{salen})^-$ - dwumetyloformamid, 0,1 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, Hg, Au - [127,128] :



$\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$ może być zredukowany do $\text{Fe}(\text{salen})$ i $\text{Fe}(\text{salen})^-$ - dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, 0,1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, Hg [129,130]. Mechanizm redukcji $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$ nie jest dokładnie zbadany.

Gosden i współpracownicy [131,132] badali elektrochemiczną redukcję $\text{Ni}(\text{salen})$. Kompleks $\text{Ni}(\text{salen})$ redukuje się jednoelektronowo do $\text{Ni}(\text{salen})^-$ w roztworach w acetonitrylu i dwumetyloformamidzie :



Powstający w reakcji (64) anion reaguje z chlorkami alkilowymi RX :

$$\text{Ni}(\text{salen})^- + \text{RX} \longrightarrow \text{Ni}(\text{salen}) + \text{X}^- + \text{R}^\bullet \quad (65)$$

Rodniki R^\bullet ulegają następczym reakcjom dysproporcjonowania i dimeryzacji.

Ostatnio doniesiono o własnościach elektrochemicznych kompleksów manganu [133] i wanađu [134]. Związki $\text{Mn}(\text{salen})$ i $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}$ mogą być utlenione do $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}_2$. Pochoďna wanadylowa $\text{VO}(\text{salen})$ utlenia się jednoelektronowo do trwałego kationu $\text{VO}(\text{salen})^+$ - 0,1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, dwumetyloformamid, Pt.

Procesy elektrodowe salenowych kompleksów innych metali nie były dotychczas badane.

II. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

II.1. O d c z y n n i k i

Substancje, przy których nie zaznaczono metody otrzymywania, oczyszczania lub producenta, były klasy cz.d.a. i pochodziły z firmy CIECh - Gliwice.

Salenowe kompleksy metali przejściowych, badane w tej pracy, otrzymano przy użyciu procedur opisanych w literaturze. W uzyskanych preparatach oznaczano zawartość węgla, wodoru i azotu za pomocą analizy spaleninowej, stwierdzając zgodność z wartościami obliczonymi teoretycznie.

Wolny ligand H_2 salen otrzymano przez kondensację aldehydu salicylowego z etylenodwuaminą (prod. Koch-Light Laboratories Ltd) rozpuszczoną w metanolu i oczyszczano przez rekrystalizację z tego samego rozpuszczalnika.

Ni(salen), Co(salen) oraz Cu(salen) otrzymano w wyniku reakcji ligandu H_2 salen z bezwodnymi octanami odpowiednich metali w roztworach acetonowych [73,74,135] .

Fe(salen)Cl otrzymano w wyniku reakcji $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ z ligandem H_2 salen w metanolu [80] .

Opisane wyżej kompleksy rekrystalizowano następnie z gorącego etanolu.

VO(salen) otrzymany był w reakcji ligandu H_2 salen z acetyloacetonianem wanadylu (prod.Merck) w toluenie [90] .

Nadchloran czteroetyloamoniowy - $(C_2H_5)_4NClO_4$ (TEAP) - otrzymano w reakcji $HClO_4$ (prod.VEB Laborchemie Apolda) z $(C_2H_5)_4NBr$ (prod.Reachim) zgodnie z procedurą opisaną w pracy [136] . Surowy produkt był dwukrotnie rekrystalizowany z wody

destylowanej i następnie suszony w 60°C pod zmniejszonym ciśnieniem.

Jodek bis-fenylochromu(I) - prod. Merck - był używany bez wstępnego oczyszczania.

Użyte podczas badań rozpuszczalniki pochodziły z następujących źródeł:

aceton	- AC	-VEB Laborchemie Apolda
acetonitryl	- ACN	-Merck
dwumetylosulfotlenek	- DMSO	-Reachim
dwumetyloformamid	- DMF	-VEB Laborchemie Apolda
dwumetyloacetamid	- DMA	-Koch-Light Laboratories Ltd
węglan propylenu	- PC	-Serva
N-metylopirolidon	- NMP	-EGA - CHEMIE
sześciometylotrój- amid kwasu fosfo- rowego	- HMPT	-Fluka AG ,

i były następnie osuszane i oczyszczane przy użyciu procedur opisanych w monografii [137] .

Badane roztwory odtleniano strumieniem argonu nasyconego parami danego rozpuszczalnika.

W badanych roztworach nie oznaczano zawartości wody, stwierdzono bowiem, że jej obecność praktycznie nie wpływa na parametry badanych reakcji elektrodowych (do zawartości 10 % objętościowych).

II.2. A p a r a t u r a

Cykliczne krzywe chronowoltoamperometryczne były rejestrowane przy szybkościach polaryzacji $V_p = 0,005 \div 20 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. W przypadku małych szybkości polaryzacji $V_p \leq 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ używany był zestaw pomiarowy złożony z generatora EG-20, potencjostatu

EP-20 (oba produkcji ELPAN - Polska) i rejestratora TRP XY (produkcji SEFRAM - Francja). Potencjały elektrody pracującej były mierzone woltomierzem cyfrowym V-534 (produkcji MERATRONIK - Polska).

Dla dużych szybkości polaryzacji $V_p \geq 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ krzywe woltametrii cyklicznej rejestrowano używając oscylopolarografu OP-2 (produkcji TELPOD - Polska).

Pomiary polarograficzne zmiennoprądowe wykonane były polarografem E 506 (produkcji METROHM - Szwajcaria) przy częstotliwości $f = 60 \text{ Hz}$. Mierzono niezależnie obie składowe prądu: rzeczywistą i urojoną, z których następnie obliczano opór elektrolitu podstawowego i pojemność różniczkową warstwy podwójnej (z błędem około 15%).

Stałość temperatury pomiarów ($25 \pm 0,2^\circ\text{C}$) zapewniał termostat powietrzny wykonany przez Dział Warsztatów ICHF PAN.

Wszystkie pomiary wykonane były w układzie trójelektrodowym przy użyciu standardowych naczynek polarograficznych.

Elektrodą pracującą był pręcik platynowy o średnicy $d = 0,2 \text{ cm}$ i długości około 1 cm. Elektrochemicznie aktywna powierzchnia takiej elektrody cylindrycznej wynosiła około $0,1 \text{ cm}^2$ i była wyznaczana dla każdego egzemplarza przez pomiar redukcji jonów Cd^{+2} z wodnego roztworu $0,1 \text{ M KCl}$, stosując równanie Randlesa-Sevcika dla procesu odwracalnego w warunkach dyfuzji liniowej. Powierzchnia elektrody pracującej była oczyszczana przez wielokrotną polaryzację cykliczną w danym rozpuszczalniku (roztworze). Zewnętrzną elektrodą odniesienia była nasyciona elektroda kalomelowa (n.e.k.) połączona z badanym roztworem za pomocą klucza elektrolitycznego, zawierającego nasycony wodny roztwór TEAP.

Rezonans klucza były zamknięte spiekami szklanym typu 34 i warstwą agar-agaru.

Elektrodami pomocniczymi były: spirala platynowa (pomiarów woltametrycznych) lub makroelektroda rtęciowa (pomiarów zmiennoprądowych). Odległość pomiędzy elektrodami: pracującą i pomocniczą, była mniejsza od 0,2 cm. Oporności naczynka odpowiadające tej geometrii elektrod były mniejsze od 100 Ω .

II.3. Procedury wyznaczania parametrów procesu elektrodowego

Potencjały standardowe badanych reakcji: utlenienia (E_{ox}^0) lub redukcji (E_{red}^0), obliczano z potencjałów pików - anodowego (E_{pa}) i katodowego (E_{pc}). Odpowiednie krzywe cykliczne rejestrowano przy takich szybkościach polaryzacji ($V_p = 5 \div 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), aby badany proces elektrodowy był w pełni odwracalny ($E_{pa} - E_{pc} \leq 60 \text{ mV}$). Odtwarzalność tak wyznaczonego potencjału standardowego była lepsza od $\pm 2 \text{ mV}$.

Eksperymentalne wartości potencjałów standardowych były następnie odniesione do potencjału wewnętrznej elektrody odniesienia: układu bis-bifenylochrom(I) / bis-bifenylochrom(O) - BBCr(I) / BBCr(O) ^{por. [138]}. Potencjały standardowe układu BBCr(I) / BBCr(O) - mierzone względem n.e.k. - otrzymano z niezależnych eksperymentów. Wyżej opisane postępowanie pozwoliło na zmniejszenie wpływu potencjałów: dyfuzyjnego i cieczowego, i umożliwiło ilościowe porównanie potencjałów standardowych badanych reakcji (E_{ox}^0 i E_{red}^0) w różnych rozpuszczalnikach i dla różnych stężeń elektrolitu podstawowego. Tabela 1 przedstawia wartości potencjałów standardowych układu BBCr(I) / BBCr(O) w badanych rozpuszczalnikach zawierających TEAP w stężeniu = 0,1 M.

Tabela 1

Potencjały standardowe $E^{\circ}_{\text{BBCr(I)/BBCr(O)}}$ (V) vs.n.e.k.
w roztworach zawierających 0,1 M TEAP

Rozpuszczalnik	Potencjał	Rozpuszczalnik	Potencjał
AC	- 0,580	DMA	- 0,635
PC	- 0,730	NMP	- 0,650
DMF	- 0,750	DMSO	- 0,780
ACN	- 0,720	HMPT	- 0,578

Współczynniki dyfuzji (D) badanych kompleksów obliczano z wartości prądu pikowego i_p przy wykorzystaniu równania Randlesa-Ševčíka [63,64]. Podobnie jak i w przypadku wyznaczenia potencjałów standardowych, odpowiednia krzywa woltametrii cyklicznej była rejestrowana w warunkach pełnej odwracalności procesu elektrodowego. Błąd wyznaczenia współczynnika dyfuzji był mniejszy od 10% i wynikał przede wszystkim z nieodtwarzalności powierzchni elektrody pracującej ($\sim 5\%$).

Standardowe stałe szybkości procesu elektrodowego (k_s) wyznaczano dwiema metodami przy wykorzystaniu przesunięć potencjałów pików: anodowego i katodowego, wraz ze wzrostem szybkości polaryzacji V_p .

W przypadku gdy różnica potencjałów $E_{pa} - E_{pc}$ była większa od 200 mV, wykorzystywano (równanie) Nicholsona-Shaina [67]. Potrzebne wartości współczynników przejścia (α lub β) wyznaczono dwoma sposobami: albo z różnicy potencjałów pikowego i połowy jego wysokości, albo z zależności potencjału pikowego od logarytmu szybkości polaryzacji. Błąd wyznaczenia współczynników przejścia był mniejszy od 0,05 i wynikał z błędów w pomiarze potencjałów (± 1 mV). Wartości współczynników przejścia wyznaczone przy pomocy obu

(mniej)

metod różniły się nie o 0,05.

Dla procesów elektrodowych, dla których przy danej szybkości polaryzacji (V_p) różnica $E_{pa} - E_{pc}$ wynosiła $80 \div 200$ mV, wykorzystywano procedurę opisaną przez Nicholsona [69]. Jest ona poprawna, gdy współczynnik przejścia zawiera się w przedziale $0,3 \div 0,7$. Większość reakcji, dla których znaleziono α lub β , spełnia ten warunek; należy sądzić, że również i dla pozostałych badanych procesów współczynniki α lub β spełniają to wymaganie. Standardowe stałe szybkości k_s były wyznaczone przy pięciu szybkościach polaryzacji: $V_p = 1, 2, 5, 10$ i 20 $V \cdot s^{-1}$. Otrzymane wartości stałych szybkości praktycznie ($\pm 20\%$) nie zależały od V_p . Wartości stałych k_s także praktycznie ($\pm 15\%$) nie zależą od stężenia badanego kompleksu.

Pomiary polarograficzne zmiennoprądowe wykonane w roztworach, zawierających (lub niezawierających) badane kompleksy, wykazały, że pojemność różniczkowa pracującej elektrody platynowej C_d nie jest istotnie zmieniana przez dodatek depolaryzatora. Świadczy to o braku specyficznej adsorpcji zarówno produktu, jak i substratu wszystkich badanych reakcji elektrodowych, tak więc odpowiednie równania Nicholsona i Shaina mogą być użyte do wyznaczania stałych szybkości k_s procesów elektrodowych.

Użyta elektroda pracująca miała symetrię cylindryczną; niemniej jednak równania Nicholsona i Shaina - w zasadzie słuszne dla elektrody płaskiej - mogą być użyte (por. [70]). We wszystkich badanych przypadkach grubość warstwy dyfuzyjnej była mniejsza od promienia elektrody co najmniej stokrotnie.

Błąd wyznaczania standardowych stałych szybkości k_s wynosił 20 do 30% dla odpowiednio najwolniejszych i najszybszych badanych reakcji. Wynikał on z błędów wyznaczania potencjałów (piku

i pół piksu) oraz z błędów wyznaczania współczynników dyfuzji (D) i przejścia (α lub β). Mała wartość oporu naczynka elektrochemicznego, jak i brak zależności stałych szybkości k_s od stężenia depolaryzatorów, wskazują, że błędy wynikające ze spadków omowych są pomijalnie małe.

W analizie wyników doświadczalnych wykorzystano wcześniejsze prace Duś [139,140], która szczegółowo przedyskutowała możliwości zastosowania metody Nicholsona do wyznaczania wartości k_s (w zakresie $0,01 \div 0,4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), zwłaszcza w przypadku użycia oscylopolarografu OP-2.

III. WYNIKI I WNIOSKI

III.1. Uwagi wstępne

Jak wiadomo z danych literaturowych (por. rozdz. I.3.3.), salenowe kompleksy metali przejściowych: Co(salen), Ni(salen), Cu(salen), mogą być odwracalnie zredukowane do trwałych anionów w roztworach w DMF, zawierających TEAP jako elektrolit podstawowy, zaś Co(salen) i VO(salen) również odwracalnie utlenione. Z danych literaturowych wynika także, iż jednoelektronowa redukcja Co(salen) i Ni(salen) oraz jednoelektronowe utlenienie Co(salen) zachodzą odwracalnie również w innych rozpuszczalnikach (ACN, DMSO i pirydyna). Podobnie kompleks Fe(salen)Cl może być jednoelektronowo zredukowany (roztwory TEAP w DMF lub DMSO); mechanizm tej reakcji nie jest jednak znany.

W niniejszej pracy badane były procesy elektrodowe wyżej wymienionych kompleksów, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu rozpuszczalnika i stężenia elektrolitu podstawowego TEAP na kinetykę wymiany ładunku.

Krzywe woltametrii cyklicznej rejestrowano przy małych szybkościach polaryzacji $V_p = 5 \div 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Charakteryzują się one następującymi cechami (w większości zbadanych układów, z wyjątkiem Ni(salen) w ACN, AC i PC) :

- a) różnice potencjałów pików i półpiku wynoszą $56 \div 58 \text{ mV}$;
- b) różnice potencjałów pików: anodowego i katodowego wynoszą $58 \div 60 \text{ mV}$;
- c) stosunki prądów pików: anodowego i_{pa} i katodowego i_{pc} są zbliżone do jedności;
- d) prądy utlenienia (i_{pa}) i redukcji (i_{pc}) są proporcjonalne do stężenia depolaryzatorów ($10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) i pierwiastka kwa-

dratowego z szybkości polaryzacji ($5 \div 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

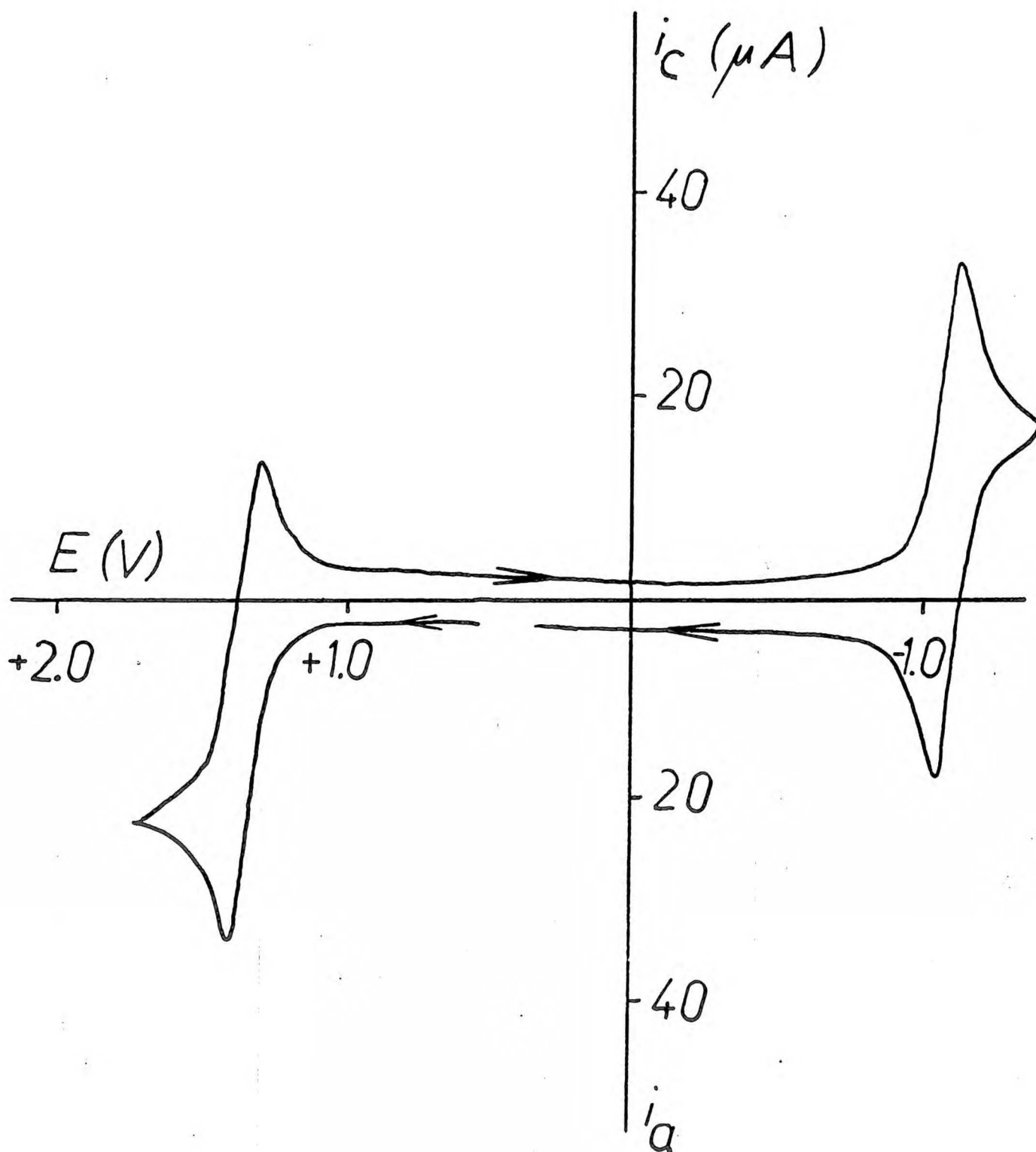
Są to cechy charakterystyczne dla procesów odwracalnych w danych warunkach.

Przykładowe krzywe są przedstawione na rysunkach 3, 4, 5, 6, 7 (na s.48 ÷ 52). Wszystkie przytoczone układy red - ox charakteryzują się takim samym, odwracalnym kształtem pików. Rozseparowanie E_{red}° i E_{ox}° dla Ni(salen) jest znacznie większe niż dla Co(salen). Świadczy to o większej różnicy energii orbitali molekularnych LUMO i HOMO w cząsteczce kompleksu Ni(salen) w porównaniu z Co(salen).

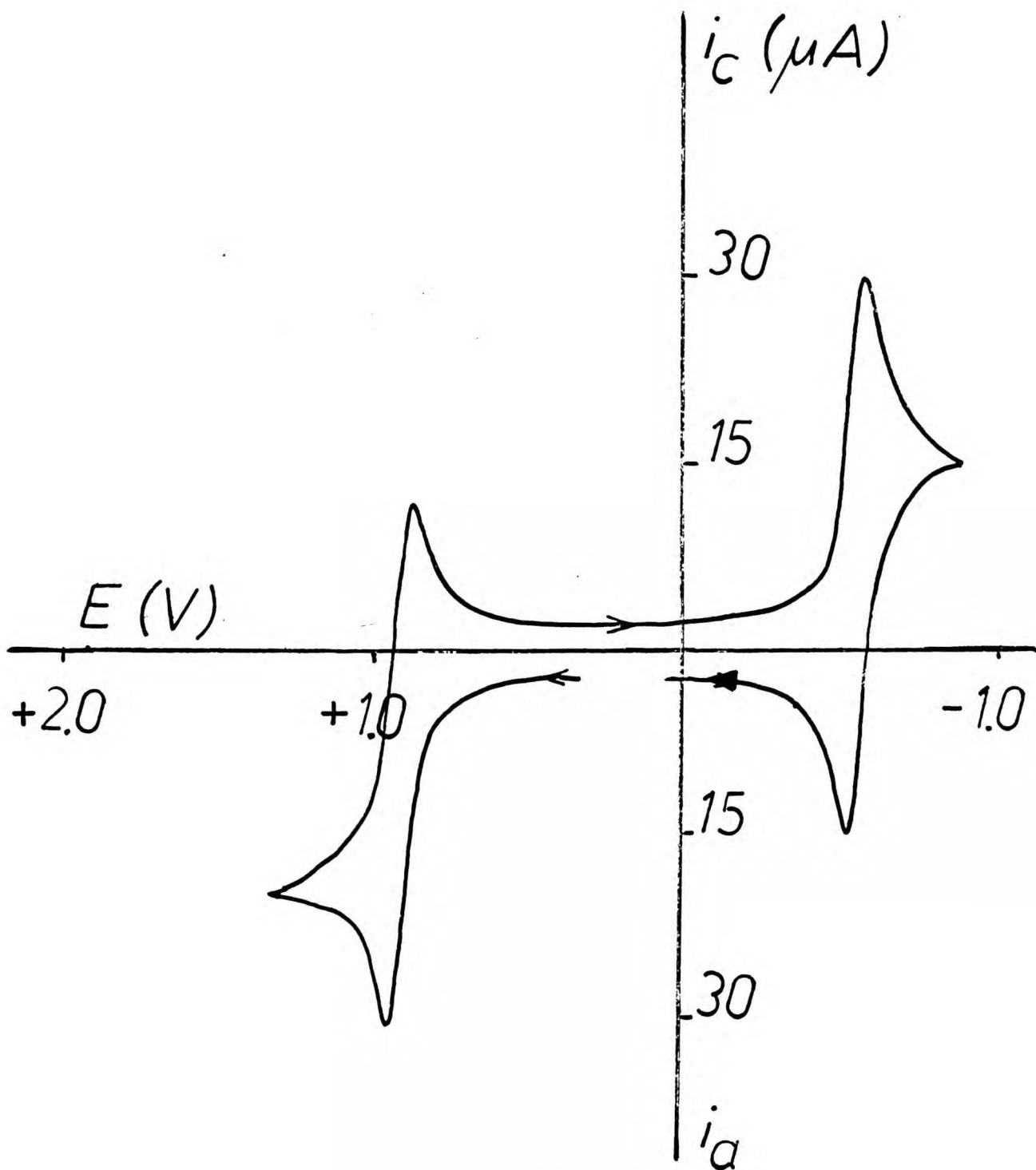
W przypadku pozostałych badanych kompleksów nie obserwuje się podobnego układu pików. Produkt redukcji VO(salen) jest nietrwały i ulega następczym reakcjom chemicznym (por.[134]). Potencjał redukcji salenowego kompleksu żelaza (II) jest bardziej ujemny niż dostępny zakres potencjałów elektrody Pt (por.[130]). Prawdopodobnie z tego samego powodu nie obserwuje się także procesu utlenienia Cu(salen).

Wszystkie powyższe fakty prowadzą do następujących wniosków:

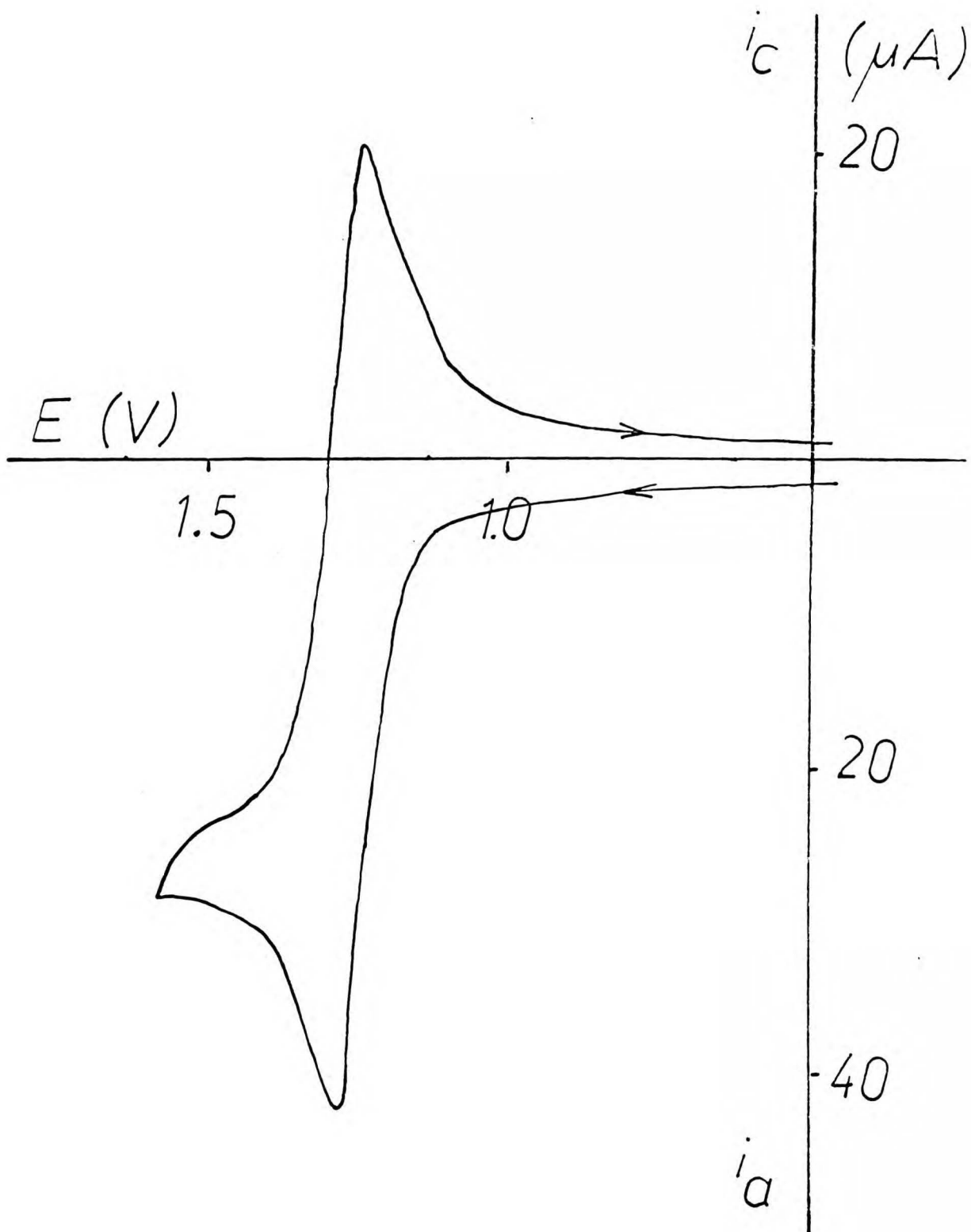
- a) Co(salen) utlenia się odwracalnie, jednoelektronowo do Co(salen)^+ i redukuje się do Co(salen)^- we wszystkich badanych rozpuszczalnikach (AC, ACN, PC, DMF, DMA, DMSO, HMPT i NMP) zawierających TEAP jako elektrolit podstawowy.
- b) Ni(salen) redukuje się odwracalnie, jednoelektronowo do Ni(salen)^- we wszystkich badanych rozpuszczalnikach.
- c) W rozpuszczalnikach silnie solwujących kationy (DMF, DMA, DMSO, HMPT i NMP) kompleks Ni(salen) utlenia się jednoelektronowo i odwracalnie do trwałego (w warunkach woltometrii cyklicznej) kationu Ni(salen)^+ . Reakcja ta nie była dotychczas opisana w literaturze. W rozpuszczalnikach słabo solwujących kationy (AC, PC i ACN) Ni(salen) może być także utlenio-



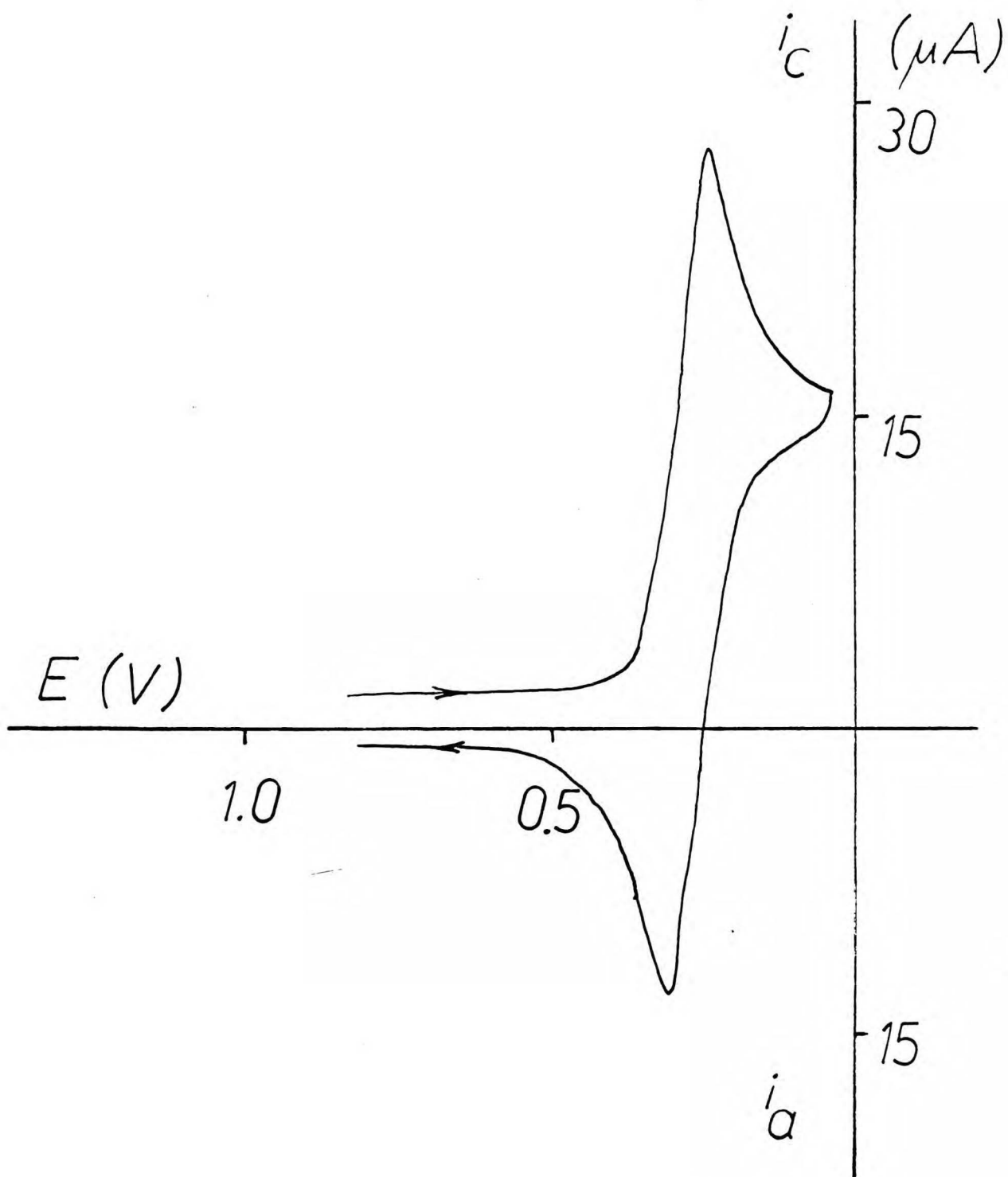
Rys.3. Krzywa woltametrii cyklicznej (elektroda Pt, $V_p = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 2 mM Ni(salen) w 0,1 M TEAP w DMA



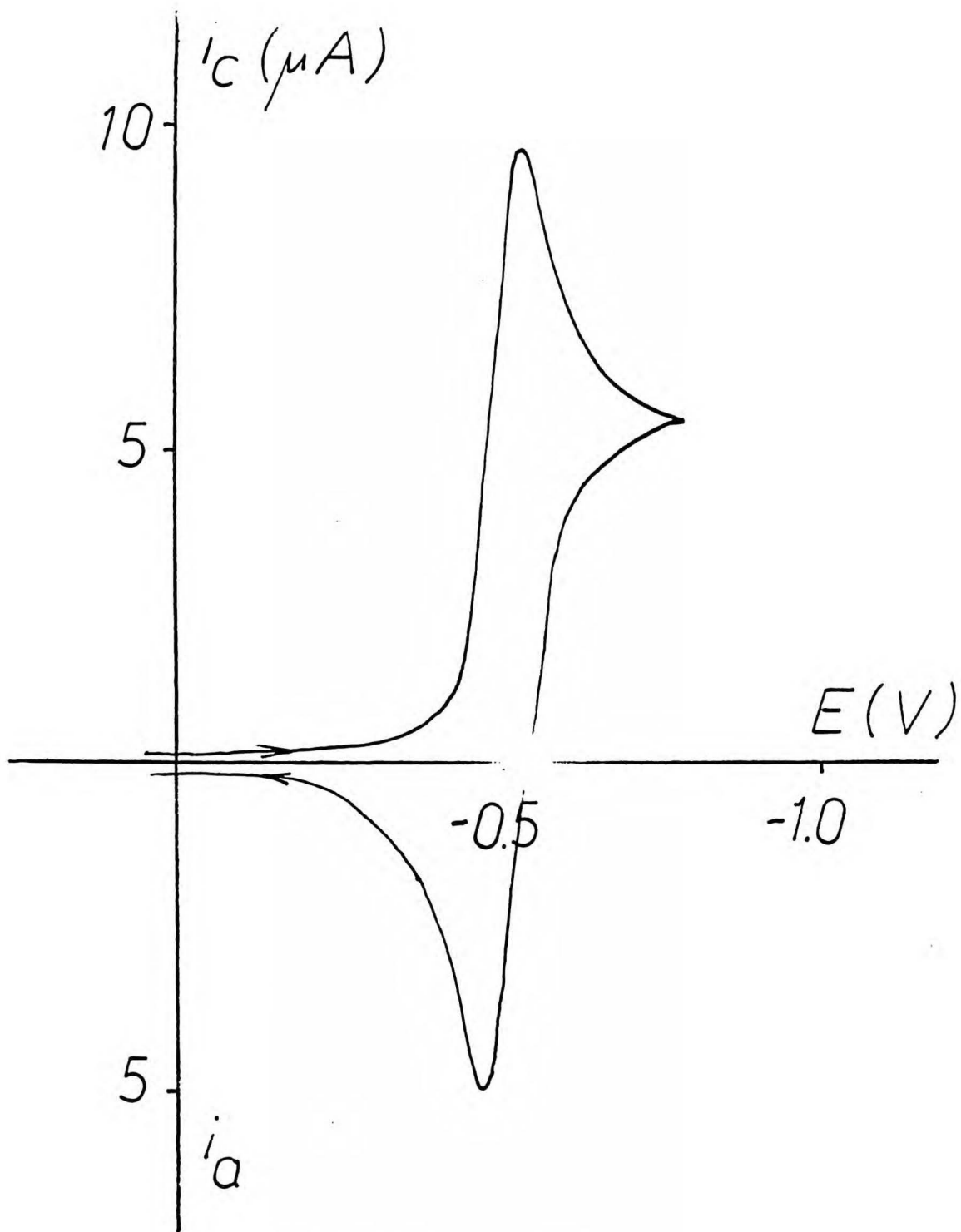
Rys.4. Krzywa woltametrii cyklicznej (elektroda Pt, $V_p = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 2 mM Co(salen) w 0,1 M TEAP w DMA



Rys.5. Krzywa woltametrii cyklicznej (elektroda Pt, $v_p = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 2 mM VC(salen) w 0,1 M TEAP w ACN



Rys.6. Krzywa woltametrii cyklicznej (elektroda Pt, $V_p = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 2 mM Fe(salen)Cl w 0,1 M TBAP w ACN



Rys.7. Krzywa woltametrii cyklicznej (elektroda Pt, $v_p = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 2 mM Cu(salen) w 0,1 M TEAP w PC

ny z tym, że proces anodowy biegnie według innego mechanizmu. Prąd utlenienia znacznie przewyższa (~ 10 -krotnie) oczekiwane - dla jednoelektronowej, kontrolowanej dyfuzją reakcji - wartości i nie jest odtwarzalny w poszczególnych cyklach polaryzacji. Tak więc kation $\text{Ni}(\text{salen})^+$ nie jest trwały w tych rozpuszczalnikach i mechanizm elektROUTLENIECIA jest inny niż w pozostałych badanych przypadkach. Zagadnienie to nie było szczegółowo badane i nie będzie opisywane w tej pracy.

- d) $\text{Cu}(\text{salen})$, podobnie jak $\text{Co}(\text{salen})$, redukuje się jednoelektronowo, odwracalnie do $\text{Cu}(\text{salen})^-$ w następujących rozpuszczalnikach: ACN, PC, DMF, DMA, DMSO i HMPT.
- e) $\text{VO}(\text{salen})$ w roztworach TEAP w ACN utlenia się jednoelektronowo i odwracalnie do kationu $\text{VO}(\text{salen})^+$, podobnie jak ma to miejsce w DMF.
- f) Kompleks $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$ w roztworach TEAP w ACN i DMF redukuje się odwracalnie i jednoelektronowo.

Wyniki, opisane w rozdz.III.2 i III.4, wskazują na występowanie tego depolaryzatora w postaci obojętnej, niezdysocjowanej cząsteczki $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$.

Analiza krzywych woltametrii cyklicznej rejestrowanych przy małych szybkościach polaryzacji pozwala także na bezpośrednie wyznaczenie potencjałów standardowych badanych reakcji elektrodowych (rozdz.III.2) i współczynników dyfuzji badanych kompleksów (rozdz.III.3).

III.2. Potencjały standardowe

Jako wartość potencjału standardowego danej reakcji redox przyjęto średnią arytmetyczną potencjałów pików - anodowego i katodowego (E_{pa}, E_{pc}) - odpowiedniej krzywej cyklicznej rejestrowanej w warunkach pełnej odwracalności badanego procesu elektrodowego.

Stwierdzono, że otrzymane wartości potencjałów standardowych: reakcji utlenienia E_{ox}^0 i redukcji E_{red}^0 , nie zależą ani od stężenia elektrolitu podstawowego, jeśli nie przekracza ono 0,5 M, ani od stężenia depolaryzatora (w zakresie $10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-3}$ M). Pierwszy z tych faktów świadczy o nietworzeniu trwałych asocjatów jonów elektrolitu podstawowego zarówno z substratami, jak i z produktami badanych reakcji elektrodowych. Zjawiska tego typu, aczkolwiek bardzo słabo zaznaczone, można natomiast zaobserwować przy większych stężeniach TEAP. Potencjały standardowe reakcji redukcji (E_{red}^0) przesuwają się w kierunku wartości dodatnich, a reakcji utlenienia (E_{ox}^0) w kierunku wartości ujemnych przy wzroście stężenia elektrolitu podstawowego do 0,9 M (roztwory w ACN i DNF). Obserwowane przesunięcia potencjałów standardowych (rzędu 10 mV) świadczą o niewielkiej trwałości powstających asocjatów - por. równanie (32). Kierunek przesunięć potencjałów standardowych wskazuje, że powstające w wyniku reakcji redukcji aniony $M(salen)^-$ asocjują z $(C_2H_5)_4N^+$, a kationy $M(salen)^+$ (reakcja utleniania) z ClO_4^- . Największe przesunięcia potencjału standardowego obserwuje się w przypadku reakcji redukcji Co(salen). Wynik ten świadczy o względnie największej trwałości asocjatów $Co(salen)^- \dots (C_2H_5)_4N^+$. Niemniej jednak jeśli stężenie elektrolitu podstawowego nie przekracza 0,5 M, zjawiska asocjacji nie powinny wpływać na parametry opisujące badane procesy elektrodowe.

Niezależność (od stężenia kompleksu) potencjałów standardowych badanych reakcji redox świadczy o tym, że formy depolaryzatorów nie zmieniają się wraz z ich stężeniami, to znaczy, że na przykład kompleks $Fe(salen)Cl$ występuje w roztworze w jednej formie: albo kationu $Fe(salen)^+$, albo obojętnej cząsteczki $Fe(salen)Cl$. Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego na kinetykę

reakcji redukcji Fe(salen)Cl (opisany w rozdz.III.4.1) wskazuje na tę drugą ewentualność. Potencjały standardowe badanych reakcji elektrodowych są natomiast zależne od rodzaju rozpuszczalnika. W świetle powyższych stwierdzeń należy więc wpływ rozpuszczalnika rozpatrywać w kategoriach oddziaływań : rozpuszczalnik - substancja rozpuszczona.

Standardowe potencjały reakcji utlenienia Co(salen) i Ni(salen) przesuwają się w kierunku wartości ujemnych wraz ze wzrostem liczby donorowej (DN), charakteryzującej zdolność rozpuszczalników do solwatowania kationów - patrz Tabela 2.

Tabela 2

Wpływ rozpuszczalnika na potencjały standardowe reakcji utlenienia (E_{ox}^0) kompleksów Ni(salen), Co(salen) i VO(salen) Wartości potencjałów (V) vs. BBCr(I) / BBCr(0)

Rozpuszczalnik	DN	E_{ox}^0		
		Ni(salen)	Co(salen)	VO(salen)
ACN	14,1		0,93 ₀	1,26 ₇
PC	15,1		1,01 ₃	
AC	17,0		1,00 ₀	
DMF	26,6	1,61 ₅	0,81 ₃	1,14 ₀
NMP	27,3	1,58 ₁	0,81 ₅	
DMA	27,8	1,51 ₄	0,90 ₀	
DMSO	29,8	1,52 ₅	0,71 ₇	
HMPT	38,8	1,37 ₈	0,72 ₈	

Podobnie standardowe potencjały reakcji redukcji Cu(salen), Co(salen) i Ni(salen) przesuwają się w kierunku wartości dodatnich wraz ze wzrostem liczby akceptorowej (AN), charakteryzującej zdolność rozpuszczalników do solwatowania anionów - patrz Tabela 3 (na s.56).

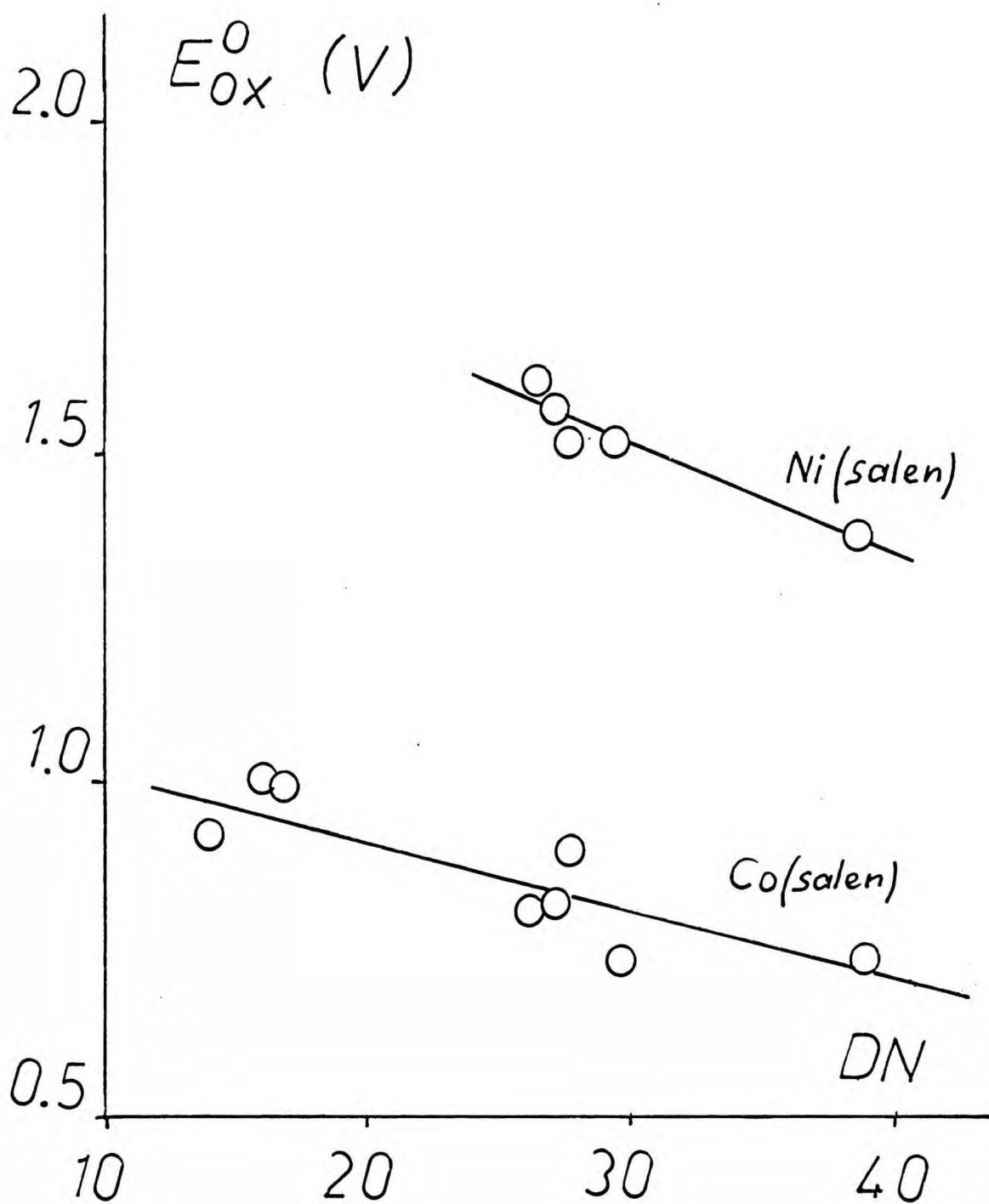
Tabela 3

Wpływ rozpuszczalnika na potencjały standardowe reakcji redukcji (E_{red}^0) kompleksów Co(salen), Ni(salen), Cu(salen) i Fe(salen)Cl
Wartości potencjałów (V) vs. BCr(I) /BCr(O)

Rozpuszczalnik	AN	E_{red}^0			
		Co(salen)	Ni(salen)	Cu(salen)	Fe(salen)Cl
HMPT	10,6	-1,00 ₅	-0,62 ₂	-0,50 ₅	
AC	12,5	-0,99 ₅	-0,69 ₈		
NMP	13,3	-0,90 ₈	-0,59 ₃		
DMA	13,6	-0,98 ₈	-0,55 ₀	-0,58 ₃	
DMF	16,0	-0,84 ₃	-0,46 ₀	-0,43 ₀	+ 0,40 ₀
PC	18,3	-0,92 ₀	-0,53 ₅	-0,49 ₈	
ACN	18,9	-0,94 ₃	-0,52 ₀	-0,46 ₂	+ 0,27 ₀
DMSO	19,3	-0,80 ₀	-0,44 ₂	-0,40 ₆	

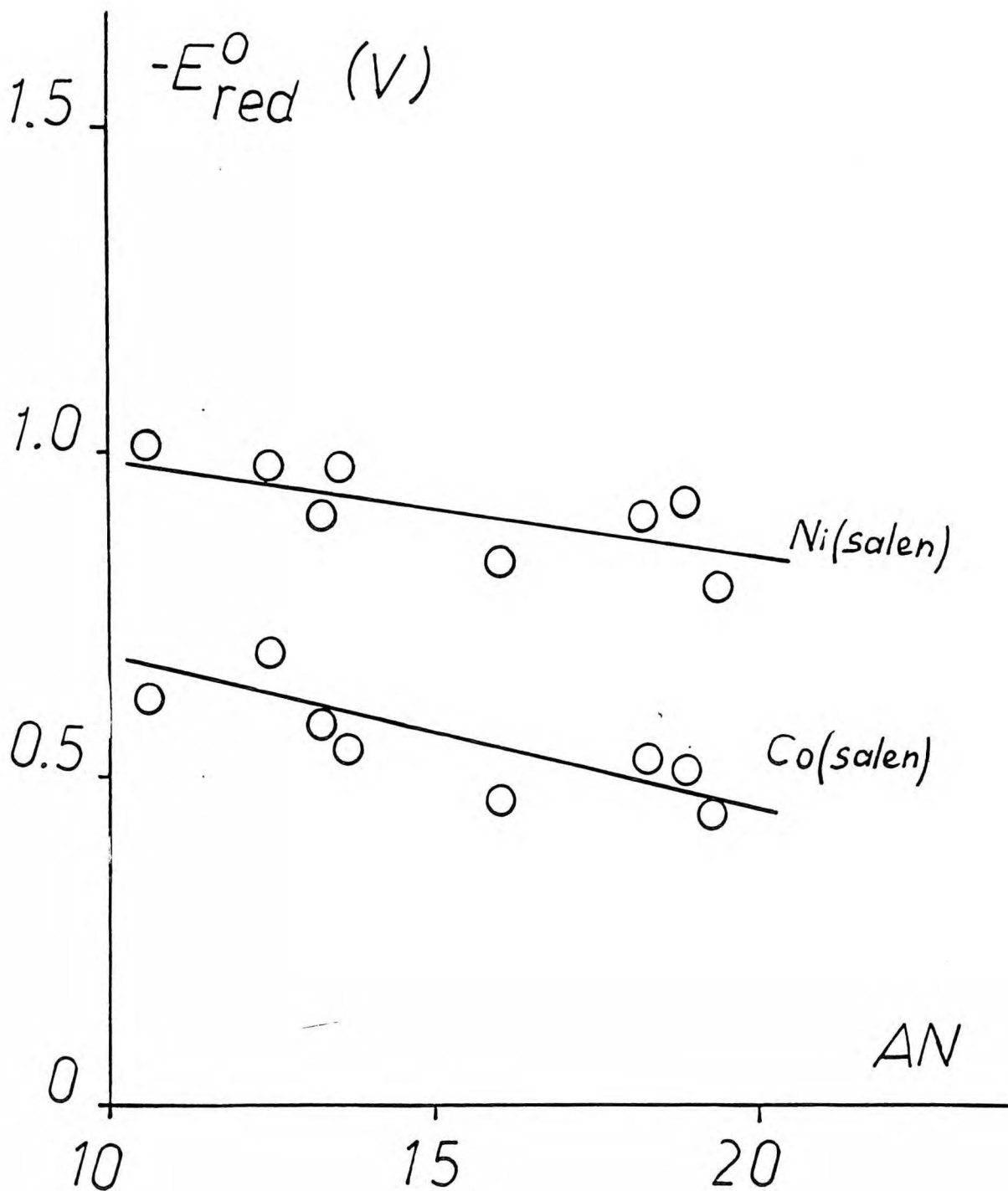
Kierunek zmian (odpowiednio E_{ox}^0 i E_{red}^0) wskazuje na większe zmiany wartości energii solwatacji kationów $M(salen)^+$ i anionów $M(salen)^-$ w porównaniu z obojętną cząsteczką $M(salen)$. Otrzymane rezultaty mogą być oczywiście interpretowane w kategoriach oddziaływań donor - akceptor [52] .

Zależność potencjałów standardowych E_{ox}^0 od DN i E_{red}^0 od AN przedstawiono na rysunkach 8 i 9 (s.57 i 58). Zależności te można opisać prostymi, których różne nachylenia dla różnych atomów centralnych mogą wynikać z różnego rozkładu gęstości elektronewej w odpowiednich anionach lub kationach (por.[55]). Ciężko jest od prostych przedstawionych na rys.8 i 9 wynikać mogą z przyjęciem żeń modelu opisującego oddziaływanie rozpuszczalnik - jon przy pomocy półempirycznych parametrów DN i AN, szczególnie istotnych



Rys.8. Zależności potencjałów standardowych E_{ox}° reakcji utlenienia $Ni(salen)$ i $Co(salen)$ od liczby donorowej DN rozpuszczalnika

Potencjały vs. $BBCr(I) / BBCr(O)$



Rys.9. Zależności potencjałów standardowych E_{red}^0 reakcji redukcji Ni(salen) i Co(salen) od liczby akceptorowej AN rozpuszczalnika

Potencjały vs. BBOCr / BBOCr(O)

w przypadku małych zmian energii solwatacji (w badanych przypadkach do 5 kcal/mol) przy zmianach rozpuszczalnika. Zwłaszcza duże odchylenia od ogólnej regularności obserwuje się porównując reakcje redukcji w ACN i DMF. Te i inne obserwowane odchylenia mogą również wynikać z nieuwzględnienia oddziaływań między rozpuszczalnikiem a obojętnymi cząsteczkami depolaryzatorów.

Potencjał standardowy reakcji utlenienia VO(salen) w ACN (+ 1,26₇ V vs. BBCr(I) / BBCr(O)) jest przesunięty w stronę wartości dodatnich w porównaniu z DMF (+ 1,14₀ V vs. BBCr(I) / BBCr(O)). Podobnie jak w przypadku kationu Co(salen)⁺ kation VO(salen)⁺ jest silniej solwatowany przez DMF niż przez ACN (odpowiednie wartości DN wynoszą 26,6 i 14,1).

Potencjał standardowy reakcji redukcji Fe(salen)Cl zależy również od rodzaju rozpuszczalnika. Odpowiednie wartości wynoszą: + 0,27₀ i + 0,40₀ V vs. BBCr(I) / BBCr(O) w ACN i DMF. Obserwowanego przesunięcia nie można jednak wytłumaczyć wzrostem liczby akceptorowej rozpuszczalnika (odpowiednio 18,9 i 16,0 dla ACN i DMF) podobnie jak to ma miejsce w przypadku reakcji redukcji innych badanych kompleksów.

III.3. Współczynniki dyfuzji

Współczynniki dyfuzji (D) salenowych kompleksów metali przejściowych, wyznaczone na podstawie równania Randlesa-Ševčíka (37) w warunkach pełnej odwracalności badanych procesów elektrodowych, są praktycznie (do 5%) niezależne od stężenia elektrolitu podstawowego w zakresie 0,05 ÷ 0,5 M. Fakt ten wynika z nieznacznych zmian lepkości roztworów TEAP.

W przypadku Co(salen) i Ni(salen) współczynniki dyfuzji (D), obliczone na podstawie wartości prądów pików reakcji redukcji i

utlenienia różniły się mniej niż o 5% (we wszystkich badanych rozpuszczalnikach). Fakt ten jest jeszcze jednym argumentem potwierdzającym tezę o jednakowym mechanizmie (przeniesienie jednego elektronu) badanych reakcji elektrodowych Ni(salen) i Co(salen) - z wyjątkiem, jak wspomniano wyżej, utlenienia Ni(salen) w AC, ACN i PC.

Współczynniki dyfuzji badanych salenowych kompleksów metali przejściowych w ACN i DMF przedstawiono w Tabeli 4.

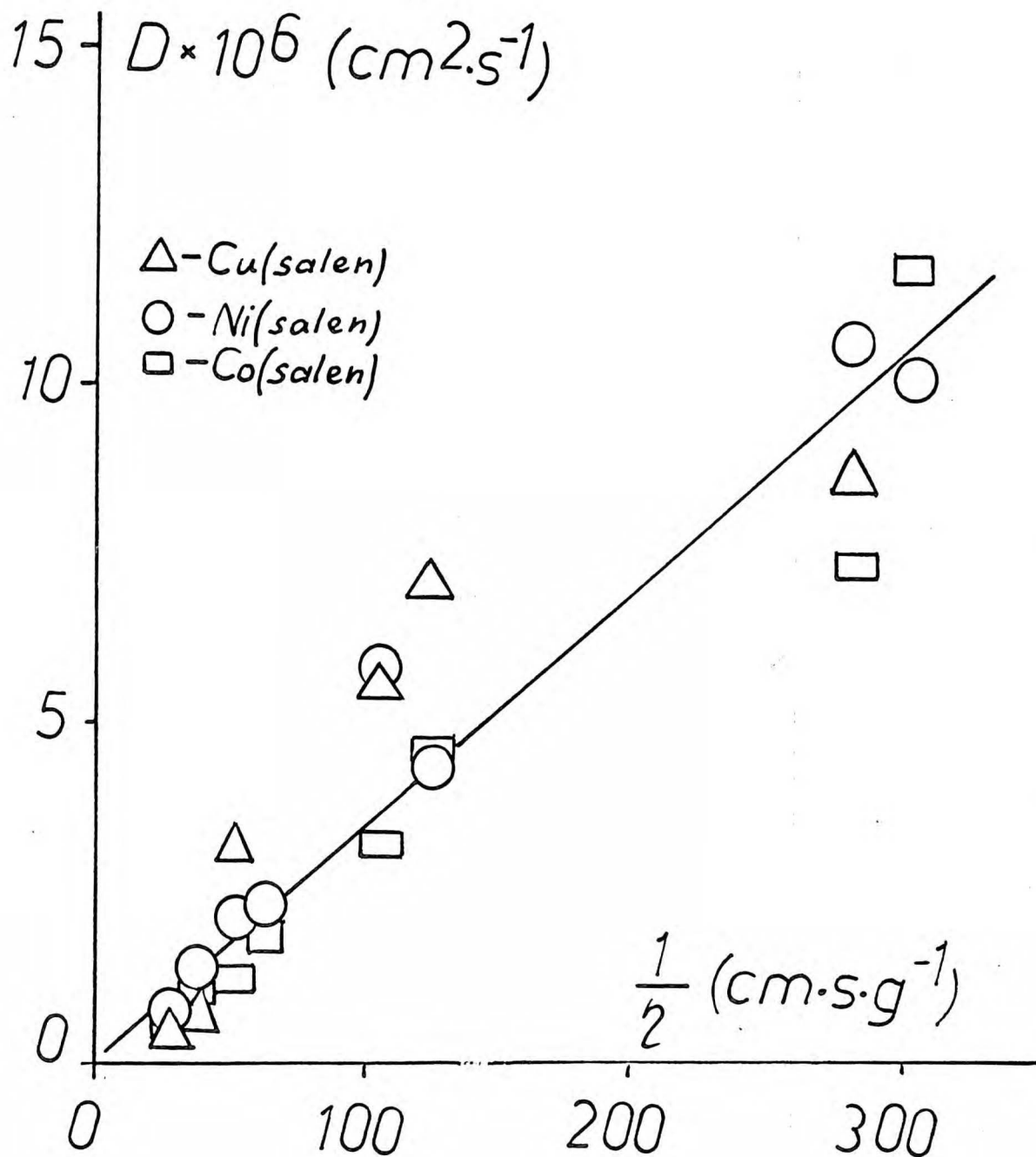
Tabela 4

Współczynniki dyfuzji salenowych kompleksów metali przejściowych w roztworach w ACN i DMF

Kompleks	$D_{ACN} \cdot 10^6$	$D_{DMF} \cdot 10^6$
	$cm^2 \cdot s^{-1}$	$cm^2 \cdot s^{-1}$
Co(salen)	7,6	4,8
Ni(salen)	10,9	4,6
Cu(salen)	8,8	7,2
VO(salen)	8,9	7,6
Fe(salen)Cl	7,1	5,5

Wartości współczynników w danym rozpuszczalniku nie zależą silnie od rodzaju centralnego jonu kompleksu, podobnie jak również nie zależy struktura tych kompleksów (por.rozdz.I.3.1). Rezultat ten jest także zgodny z tezą o jednakowym mechanizmie badanych reakcji elektrodowych.

Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na współczynniki dyfuzji (D) kompleksów Co(salen), Ni(salen) i Cu(salen) jest przedstawiony na rys.10 (na s.61). Podobnie jak w przypadku roztworów w ACN i DMF wartości współczynników dyfuzji tych trzech kompleksów są zbliżone w danym rozpuszczalniku. Liniowa zależność współ -



Rys.10. Zależność współczynników dyfuzji D kompleksów Co(salen) , Ni(salen) i Cu(salen) od odwrotności lepkości rozpuszczalnika η

czynników dyfuzji od odwrotności lepkości rozpuszczalników η także potwierdza tezę o niezależności badanych reakcji elektrodowych od rodzaju rozpuszczalnika (lepkości roztworów TEAP przyjęto za równe lepkościom czystych rozpuszczalników [141]). Linia prosta na rys.10 odpowiada promieniowi cząsteczki $r = 5,87 \text{ \AA}$, obliczonemu na podstawie równania Stokesa-Einsteina (36). Tak obliczony promień r ma wartość zgodną z wartościami, które wynikają z modeli molekularnych badanych cząsteczek depolaryzatorów. Ponadto niezależność promienia r cząsteczki kompleksu od natury rozpuszczalnika potwierdza wniosek o nietworzeniu się trwałych solwatów typu $M(\text{salen}) \dots \text{solv.}$, wynikający z analizy zależności potencjałów standardowych od DN i AN (por.rozdz.III.2).

III.4. Szybkość procesów elektrodowych

III.4.1. Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego TEAP

III.4.1.1. Reakcje w ACN i DMF

Standardowe stałe szybkości k_s badanych elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych zmierzono w roztworach TEAP w DMF i ACN dla czterech stężeń elektrolitu podstawowego: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 M. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabelach 5 i 6 (na s.63).

Mierzone standardowe stałe szybkości rosną wraz ze stężeniem elektrolitu podstawowego, wyjąwszy utlenienie $\text{Co}(\text{salen})$ w obu rozpuszczalnikach, zgodnie z teorią Frumkina (por.rozdz. I.1.3.1) opisującą wpływ podwójnej warstwy elektrycznej. Otrzymane wyniki odpowiadają przypadkowi redukcji lub utlenienia objętej cząsteczki na ujemnie lub dodatnio naładowanej elektrodzie.

Tabela 5

Standardowe stałe szybkości k_s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w ACN.
Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego C_E (M)

R e a k c j a	Standardowe stałe szybkości $k_s \cdot 10^2$ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	dla $C_E =$ (M)			
	0,05	0,10	0,20	0,50
VO(salen) - e	2,5	3,4	4,3	7,0
Co(salen) - e	2,6	2,2	3,3	2,5
Fe(salen)Cl + e	2,4	3,0	4,3	5,3
Co(salen) + e	3,2	7,7	15,0	30,0
Ni(salen) + e	2,6	3,2	6,8	11,0

Tabela 6

Standardowe stałe szybkości k_s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w DMF .
Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego C_E (M)

R e a k c j a	Standardowe stałe szybkości $k_s \cdot 10^2$ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	dla $C_E =$ (M)			
	0,05	0,10	0,20	0,50
Ni(salen) - e	1,2	1,6	2,2	3,5
VO(salen) - e	1,1	1,7	2,0	2,6
Co(salen) - e	0,7	0,6	0,8	0,8
Fe(salen)Cl + e	0,8	0,9	1,5	2,2
Co(salen) + e	2,2	5,2	9,2	16,0
Cu(salen) + e	0,5	0,7	1,0	1,1
Ni(salen) + e	1,1	1,9	2,3	2,6

W literaturze brak jest, niestety, danych opisujących po -
dwójną warstwę elektryczną na granicy faz: elektroda Pt - rpo-
twór TEAP, w ACN lub DMF, które pozwoliłyby na ilościową inter-
pretację otrzymanych wyników. Niemniej jednak potencjały zerowe-
go ładunku mogą być oszacowane przez porównanie danych dotyczą -
cych elektrod Pt i Hg w roztworach wodnych i elektrody Hg w roz-

puszczalnikach organicznych przy wykorzystaniu koncepcji Frumkina [142] zakładającej podobne różnice tych potencjałów między dwoma metalami w różnych rozpuszczalnikach.

Oszacowane w ten sposób potencjały zerowego ładunku elektrody Pt wynoszą + 0,8 i + 0,9 vs. BBCr(I) / BBCr(O) w DMF i ACN (z błędem $\pm 0,1$ V).

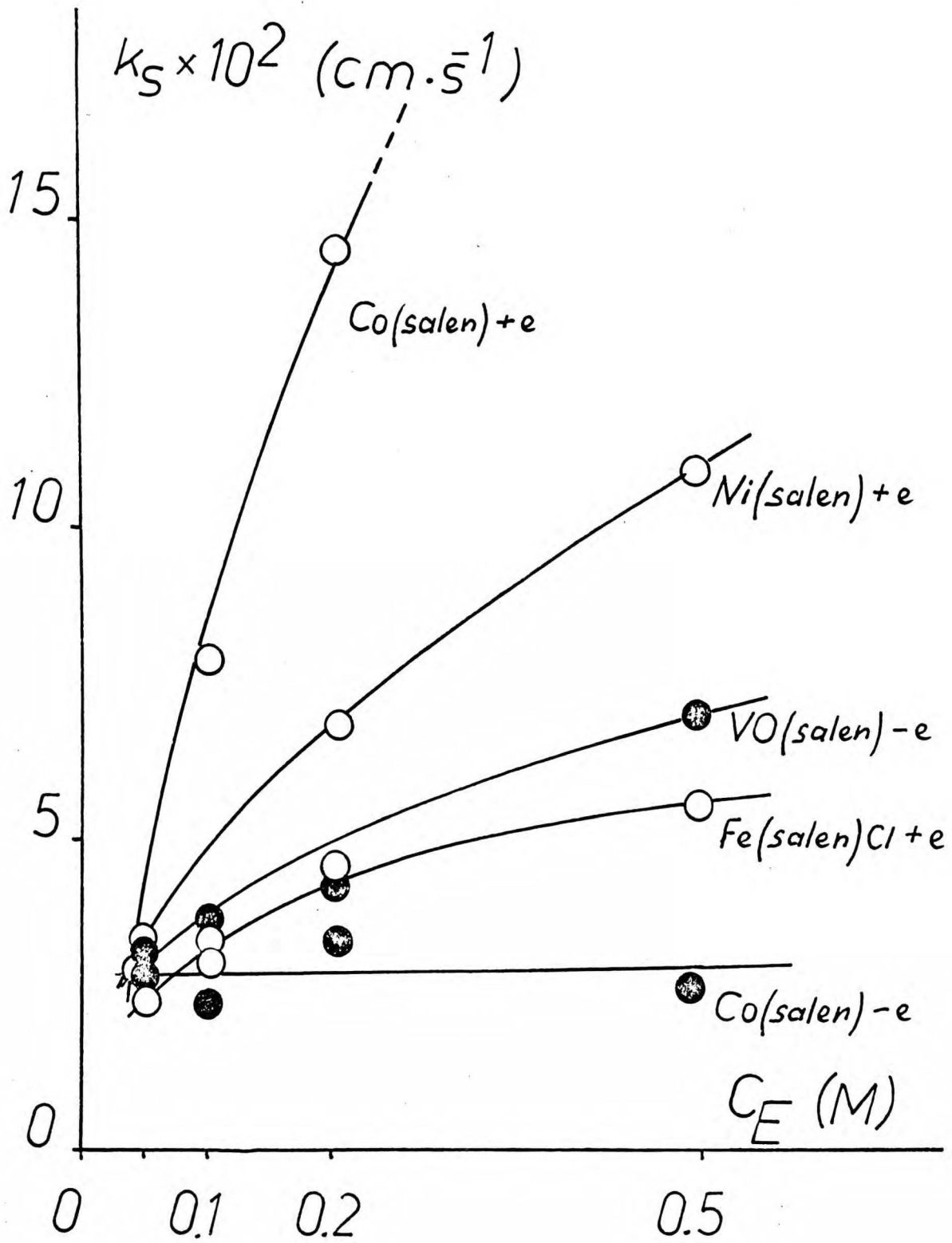
Standardowe potencjały utlenienia Co(salen) - por. Tab.2 na s.55 - są zbliżone w obu rozpuszczalnikach do tak oszacowanych potencjałów zerowego ładunku. Ponieważ w pobliżu potencjałów zerowego ładunku spadek potencjału ϕ_2 w warstwie rozmytej zmienia się nieznacznie ze stężeniem elektrolitu podstawowego, wydaje się, że fakt ten jest główną przyczyną braku istotnych zmian szybkości reakcji utlenienia Co(salen) przy zmianach stężenia elektrolitu podstawowego w obu badanych rozpuszczalnikach. Potencjały standardowe reakcji redukcji Fe(salen)Cl w ACN i DMF wskazują, że reakcja ta przebiega na ujemnie naładowanej elektrodzie: E_{red}^0 wynoszą odpowiednio + 0,27₀ i 0,40₀ V vs. BBCr(I) / BBCr(O). Obserwowane zależności stałych k_s mają ten sam charakter, jak i w przypadku pozostałych badanych reakcji redukcji. Sugeruje to, że procesowi redukcji ulega (zarówno w ACN, jak i w DMF) obojętny kompleks żelaza (III): Fe(salen)Cl.

Jak wyżej zaznaczono, w literaturze brak jest danych dotyczących podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz: elektroda Pt - roztwory TEAP w ACN i DMF, są jednak pewne dane literaturowe dotyczące elektrody Pt w roztworach LiClO₄ w ACN [143]. Pojemność różniczkowa (C_{dl}) elektrody Pt wynosi $\sim 3 \mu F \cdot cm^{-2}$ w całym dostępnym zakresie potencjałów, jeżeli stężenie LiClO₄ jest większe od 0,05 M.

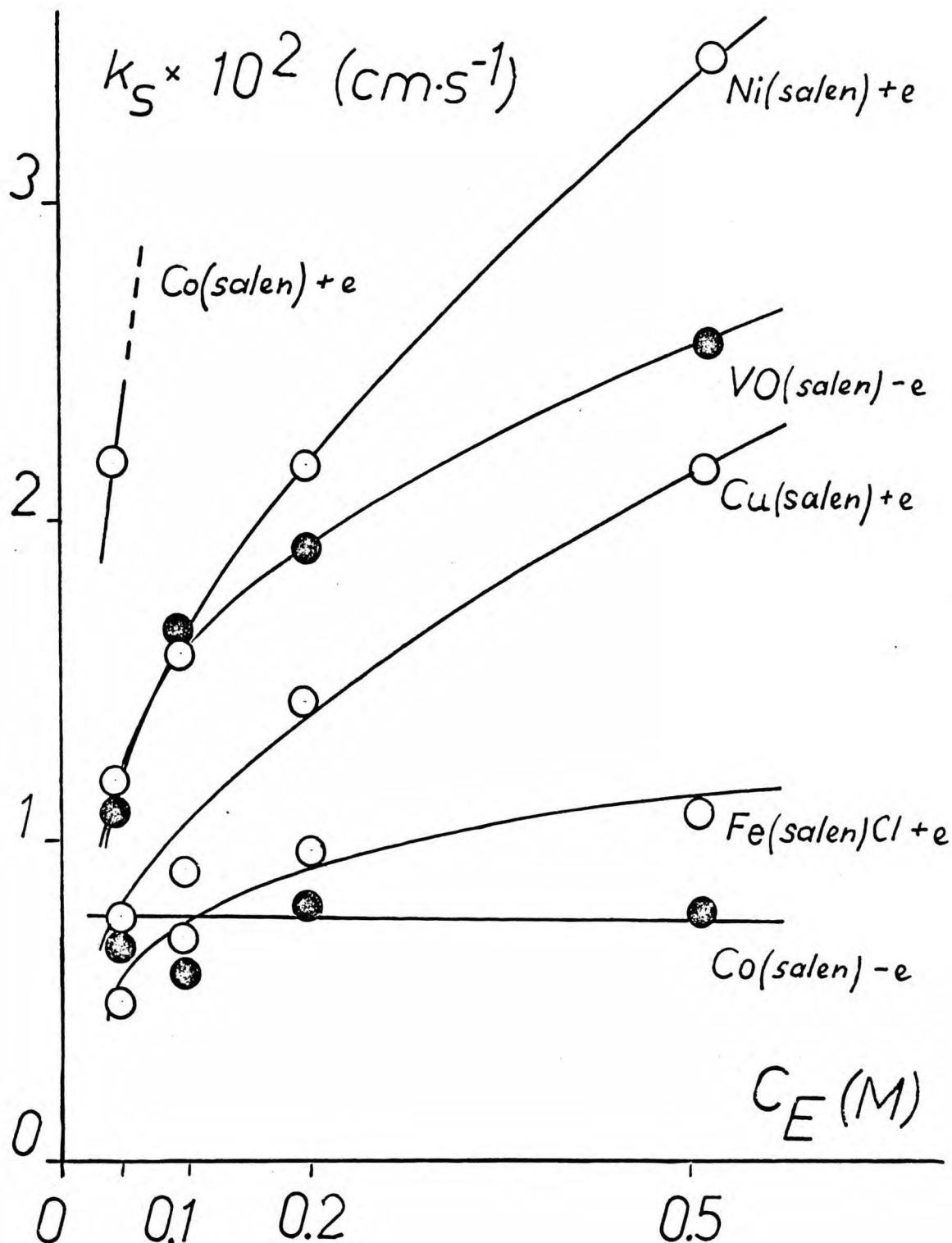
w literaturze dostępne są także dane dotyczące elektrody Hg w roztworach TEAP i LiClO_4 w ACN i DMF [144,145]. Na podstawie tych trzech cytowanych prac i wyników własnych pomiarów (metodą polarografii zmiennoprądowej) można przyjąć, że pojemność różniczkowa (C_{dl}) elektrody Pt w roztworach TEAP o stężeniach $0,05 \div 0,5$ M w ACN i DMF wynosi $3 \div 5 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Zakładając takie wartości C_{dl} można więc oszacować ładunki elektrody Pt (q_m), odpowiadające potencjałom poszczególnych badanych reakcji elektrodowych. Stąd można obliczyć spadki potencjału φ_2 w części rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej, korzystając z teorii Guy-Chapmana przy założeniu braku specyficznej adsorpcji jonów (por. rozdz. I.1.3.1). Obliczone w ten sposób wartości poprawek Frumkina ($\alpha F \varphi_2 / RT$ oraz $\beta F \varphi_2 / RT$) są jednak zbyt małe - i prawie niezależne od stężenia elektrolitu podstawowego - aby mogły być przyczyną obserwowanego wzrostu standardowych stałych szybkości k_s . Użyte w tych obliczeniach doświadczalne wartości współczynników przejścia α , β są przedstawione w rozdz. III. 4.3.

Wraz ze zmniejszaniem się stężenia elektrolitu podstawowego (por. rysunki 11 i 12, na s. 66 i 67) wartości standardowych stałych szybkości k_s wszystkich badanych reakcji elektrodowych (w danym rozpuszczalniku) zbliżają się do wartości odpowiadającej reakcji utlenienia $\text{Co}(\text{salen})$. Ponieważ ta ostatnia jest prawdopodobnie najmniej zmieniona przez wpływ podwójnej warstwy elektrycznej, wydaje się, że obserwowana tendencja świadczy o szczególnym znaczeniu fizykochemicznych wartości k_s w rozcieńczonych roztworach TEAP.

Zgodnie z teorią Marcusa standardowa swobodna energia aktywacji procesu elektrodowego ΔG_a^0 jest sumą dwu niezależnych



Rys.11. Wpływ stężenia TEAP (C_E) na standardowe stałe szybkości (k_S) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w ACN



Rys.12. Wpływ stężenia TEAP (C_E) na standardowe stałe szybkości (k_s) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w DMF

części : pracy związanej z reorganizacją rozpuszczalnika (E_0) i energii reorganizacji molekuly depolaryzatora (E_1) - por.rozd. I.1.2.2).

Wartość E_0 zależy od rodzaju rozpuszczalnika i może być oszacowana na podstawie prostego modelu Borna - por.równania (22) i (23). Promień cząsteczek depolaryzatorów r (obliczony z eksperymentalnych wartości współczynników dyfuzji i równania Stokesa-Einsteina - por.rozd.III.3) jest w małym stopniu zależny od rodzaju centralnego atomu metalu w kompleksie ($r = 5 \div 7 \text{ \AA}$). Zgodnie z równaniem (23) wartości E_0 powinny być podobne we wszystkich badanych reakcjach elektrodowych (w danym rozpuszczalniku). Wartości $\bar{\epsilon}$ i n_D dla wszystkich badanych rozpuszczalników zostały wzięte z monografii [141].

Wewnętrzna energia reorganizacji E_1 wynika ze zmian długości i kątów wiązań: zarówno metal - ligand, jak i między atomami w cząsteczce ligandu. Oczywiście udział tych ostatnich zmian jest bardziej znaczący w całkowitej wartości energii E_1 . Wynika to z większych wartości stałych siłowych λ tych wiązań - por.równanie (24). W konsekwencji także wartości wewnętrznej energii reorganizacji E_1 powinny być w małym stopniu zależne od rodzaju metalu centralnego w badanych kompleksach.

Obie powyższe uwagi prowadzą do następującego wniosku : standardowe swobodne energii aktywacji ΔG_a^0 powinny mieć podobne wartości dla wszystkich badanych reakcji w danym rozpuszczalniku.

Interpretacja otrzymanych danych kinetycznych powinna zatem uwzględniać następujące fakty :

- a) standardowe stałe szybkości k_s reakcji utlenienia $\text{Co}(\text{salen})$ są prawdopodobnie nie zmienione przez wpływ podwójnej warstwy elektrycznej;

- b) standardowe stałe szybkości k_s wszystkich badanych reakcji elektrodowych zbliżają się w miarę spadku stężenia elektrolitu podstawowego do wartości podobnych do k_s reakcji utlenienia Co(salen) w danym rozpuszczalniku;
- c) z teoretycznych rozważań wynika, że standardowe stałe szybkości k_s^0 wszystkich badanych reakcji elektrodowych powinny mieć zbliżone wartości, w niewielkim stopniu zależne od rodzaju centralnego atomu metalu w kompleksie.

Wpływ podwójnej warstwy elektrycznej jest więc tym mniejszy, im silniejsze jest stężenie elektrolitu podstawowego i różny od takiego, jakiego należałoby oczekiwać w przypadku braku specyficznej adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego.

Specyficzna adsorpcja jonów $(C_2H_5)_4N^+$, jak również ClO_4^- , występuje na elektrodzie Hg zarówno w przypadku roztworów wodnych [146,147], jak i rozpuszczalników organicznych [148-152]. Z danych przedstawionych w pracach [151,152] wynika, że w rozpuszczalnikach niewodnych kation $(C_2H_5)_4N^+$ absorbuje się jak typowy jon, w przeciwieństwie do roztworów wodnych, z których absorbuje się jak substancja organiczna [147]. W świetle powyższych danych jest bardzo prawdopodobne występowanie słabej specyficznej adsorpcji jonów $(C_2H_5)_4N^+$, jak i ClO_4^- , na elektrodzie Pt, zwłaszcza w przypadku stężonych roztworów elektrolitu podstawowego (w obu rozpuszczalnikach), mimo że Fawcett i współpracownicy [144,145] nie stwierdzili adsorpcji kationu $(C_2H_5)_4N^+$, jak również z ACN i DMF na elektrodzie Hg. Autorzy ci badali jednak rozcieńczone roztwory TEAP ($C_E \leq 0,1 M$), natomiast stwierdzili słabą adsorpcję jonów ClO_4^- na elektrodzie Hg, zarówno z ACN, jak i z DMF.

Jest oczywiście bardzo trudno wyciągać wnioski dotyczące innych metali z danych, które odnoszą się do elektrody Hg, niemniej jednak jakościowy obraz słabej adsorpcji jonów może być podobny.

W przypadku specyficznej adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego ładunek warstwy rozmytej q_d jest związany ze stężeniem elektrolitu podstawowego (C_E) następującą zależnością :

$$-q_d = \frac{q_i^1}{A} \ln \beta_0 C_E + q_m \left(1 + \frac{q_i^1}{A} \cdot \frac{\partial \ln \beta}{\partial q_m} \right) \quad (66)$$

Zależność (66) można w prosty sposób wyprowadzić z izotermi logarytmicznej opisującej specyficzną adsorpcję jonów - por. rozdz. I.1.3.1 ; równania (29), (30) i (31).

Współczynnik $\frac{q_i^1}{A} \cdot \frac{\partial \ln \beta}{\partial q_m}$ jest zbliżony do -1 dla typowych wartości q_i^1 , A oraz $\frac{\partial \ln \beta}{\partial q_m}$ podanych w literaturze - adsorpcja: J^- z formamidu [153], NO_3^- z wody [154] i ClO_4^- z DMSO [148] i sulfolanu [150]. Z powyższego wynika, że ładunek warstwy rozmytej q_d jest nieznacznie zależny od ładunku elektrody q_m .

Spadek potencjału w warstwie rozmytej φ_2 może być obliczony, zgodnie z teorią Guy-Chapmana, przy pomocy zależności :

$$\left(8 \epsilon \epsilon_0 RT C_E \right)^{1/2} \sinh \left(F \varphi_2 / 2RT \right) = -q_d \approx \frac{q_i^1}{A} \ln \beta_0 C_E \quad (67)$$

Ładunek warstwy rozmytej q_d jest równy zero, gdy stężenie elektrolitu podstawowego C_E jest równe $1/\beta_0$. Ten szczególny przypadek odpowiada elektrycznej warstwie podwójnej, opisanej przez teorię Helmholtza : siły specyficznej adsorpcji dokładnie równoważą ruchy termiczne jonów tworzących część rozmytą warstwy elektrycznej.

Z danych literaturowych dotyczących słabej adsorpcji jonów na elektrodzie Hg wynika, że ładunek warstwy rozmytej q_d jest równy zeru, gdy stężenie elektrolitu podstawowego jest rzędu $0,01 \div 0,1$ M, a typowe wartości q_1^1/A są równe $6 \div 8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [153,154]. Tak więc spadek potencjału w warstwie rozmytej φ_2 powinien się zmienić od ~ 0 do $\sim \pm 40$ mV, dla ładunków dodatnich (+) i ujemnych (-), przy wzroście stężenia TEAP od 0,05 do 0,5 M w ACN, jak również w DMF. Wartości stałych dielektrycznych obu tych rozpuszczalników są zbliżone: 36,2 i 36,7, odpowiednio dla ACN i DMF.

Otrzymane z tak oszacowanych wartości potencjałów φ_2 odpowiednie poprawki Frumkina ($\alpha F \varphi_2 / RT$ i $\beta F \varphi_2 / RT$) opisują znacznie lepiej obserwowany wzrost standardowych stałych szybkości. Dla współczynników przejścia równych 0,3; 0,5 i 0,7 (por.rozdz. III.4.3) stała k_s powinna wzrosnąć odpowiednio: 1,6; 2,2 i 2,9 raza przy zmianie stężenia elektrolitu podstawowego C_E z 0,05 na 0,5 M. Większość danych doświadczalnych (por.tabl.5 i 6 na s.63), z wyjątkiem redukcji Co(salen) w obu rozpuszczalnikach, jest zgodna z powyższymi oszacowaniami.

W przypadku specyficznej adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego szybkość reakcji elektrodowej może być większa, niż by to wynikało z wartości poprawki Frumkina (por.rozdz.I.1.3.2). Z modelu molekularnego cząsteczki Co(salen) wynika, że w przypadku płaskiego ułożenia molekuly na elektrodzie płaszczyzna reakcji będzie się znajdowała wewnątrz warstwy Helmholtza, gdzie stężenie jonów $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ jest znacznie większe niż w głębi roztworu. Reakcja elektrodowa redukcji Co(salen) może być więc przyspieszana w wyniku oddziaływań depolaryzatora z jonami elektrolitu podstawowego obecnymi w warstwie przyelektrodowej.

Wniosek ten jest bardzo prawdopodobny w świetle wyników, opisanych w rozdz. III.2, sugerujących tworzenie się asocjatów $\text{Co(salen)}^- \dots (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ przy dużych stężeniach elektrolitu podstawowego.

III.4.1.2. Reakcje Co(salen) i Cu(salen)
w DMSO, PC, DMA i HMPT

Standardowe stałe szybkości k_s redukcji Cu(salen) i Co(salen) oraz utlenienia Co(salen) zmierzono w roztworach TEAP w DMSO i PC. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabelach 7 i 8, s.73.

Tabela 7

Standardowe stałe szybkości k_s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w DMSO.

Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego C_E (M)

R e a k c j a	Standardowa stała szybkości $k_s \cdot 10^2$ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	dla $C_E =$ (M)			
	0,05	0,10	0,20	0,50
$\text{Cu(salen)} + e$	0,56	0,73	0,75	0,75
$\text{Co(salen)} + e$	0,62	1,22	1,20	2,14
$\text{Co(salen)} - e$	0,46	0,60	0,67	0,59

Podobnie jak w ACN i DMF standardowa stała szybkości k_s reakcji utlenienia Co(salen) praktycznie nie zależy od stężenia elektrolitu podstawowego (w obu badanych rozpuszczalnikach: DMSO i PC). Standardowe stałe szybkości redukcji Co(salen) w obu rozpuszczalnikach i redukcji Cu(salen) w PC rosną wraz ze stężeniem elektrolitu podstawowego. Standardowa stała szybkości (k_s) redukcji Cu(salen) w DMSO także rośnie wraz ze stężeniem elektrolitu podstawowego, ale wzrost ten jest nieznaczny.

Tabela 8

Standardowe stałe szybkości k_s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w PC .

Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego C_E (M)

R e a k c j a	Standardowa stała szybkości $k_s \cdot 10^2$ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	dla $C_E =$ (M)			
	0,05	0,10	0,20	0,50 *)
Cu(salen) + e	0,28	0,33	0,77	
Co(salen) + e	0,44	0,90	1,77	
Co(salen) - e	0,13	0,13	0,10	

*) Opisywane procesy elektrodowe nie były badane przy stężeniu elektrolitu podstawowego = 0,50 M z powodu ograniczonej rozpuszczalności TEAP.

Otrzymane wyniki mogą być interpretowane podobnie jak dla roztworów w ACN i DMF. Potencjały standardowe reakcji utlenienia Co(salen) leżą w pobliżu potencjałów zerowego ładunku (elektrody Pt), a pozostałe badane reakcje to : redukcja Co(salen) i Cu(salen), są coraz szybsze ze wzrostem C_E z powodu adsorpcji jonów $(C_2H_5)_4N^+$ na elektrodzie. Większy wzrost stałej szybkości k_s reakcji redukcji Co(salen) może tu również wynikać z oddziaływań anionu $Co(salen)^-$ z jonami $(C_2H_5)_4N^+$ znajdującymi się w warstwie sztywnej. Wzrost szybkości reakcji redukcji Co(salen) i Cu(salen) jest najmniejszy w DMSO, rozpuszczalniku najsilniej solwującym kationy (w porównaniu z ACN, DMF i PC).

Zależność standardowej stałej szybkości redukcji Cu(salen) od stężenia elektrolitu podstawowego była badana także w HMPT i DMA, rozpuszczalnikach podobnie jak DMSO silnie solwujących

kationy (wartości DN wynoszą odpowiednio: 38,8; 27,8 i 29,8). Podobnie jak i w przypadku DMSO zmierzone standardowe stałe szybkości k_s nie zależą praktycznie od stężenia TEAP i wynoszą $0,11 \cdot 10^{-2}$ i $0,52 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ odpowiednio w HMPT i DMA. Wyniki pomiarów zestawiono w Tabeli 9.

Tabela 9

Standardowe stałe szybkości k_s ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w HMPT i DMA zawierających 0,1 M TEAP

R e a k c j a	Standardowe stałe szybkości $k_s \cdot 10^2$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	
	HMPT	DMA
Cu(salen) + e	0,11	0,52
Co(salen) - e	0,13	1,41
Co(salen) + e	0,45	1,92

Adsorpcja kationów $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ powinna być w tych rozpuszczalnikach słabsza niż z ACN, PC czy DMF, a więc ładunki zaadsorbowanych jonów q_1 oraz warstwy rozmytej q_d powinny mniej zależeć od stężenia elektrolitu podstawowego. Podobnie spadki potencjału w warstwie rozmytej φ_2 powinny mieć wartości mniej zależne od stężenia elektrolitu podstawowego i bardziej zbliżone do zera. Tak więc otrzymane standardowe stałe szybkości k_s są prawdopodobnie zbliżone do "prawdziwej" k_s^0 . Standardowe stałe szybkości k_s reakcji elektrodowych redukcji i utlenienia kompleksu Co(salen) zostały zmierzone w tych rozpuszczalnikach (DMA i HMPT) dla stężenia TEAP równego 0,1 M i zostały przedstawione w Tabeli 9.

Podobnie jak i w pozostałych badanych rozpuszczalnikach (ACN, DMF, PC i DMSO) standardowa stała szybkości k_s redukcji

Co(salen) ma wartość większą od standardowej stałej szybkości k_s utlenienia Co(salen). W HMPT standardowe stałe szybkości k_s redukcji Cu(salen) i utlenienia Co(salen) mają zbliżone wartości, prawdopodobnie bliskie "prawdziwym" standardowym stałym szybkości k_s^0 , które powinny być podobne dla różnych kompleksów w danym rozpuszczalniku, zgodnie z teoretycznymi rozważaniami podanymi w rozdz.III.4.1.1.

Wyniki otrzymane dla DMA różnią się jakościowo od dyskutowanych uprzednio dla innych rozpuszczalników. Szybkość utlenienia Co(salen) jest znacznie większa od szybkości redukcji Cu(salen). Brak danych literaturowych, opisujących podwójną warstwę elektryczną w tym rozpuszczalniku, nie pozwala na jednoznaczne określenie przyczyn tej rozbieżności. Może ona wynikać z wpływu podwójnej warstwy elektrycznej lub z przybliżonego charakteru rozważań teoretycznych opisanych w rozdz.III.4.1.1. W szczególnych przypadkach centralny atom metalu w cząsteczce kompleksu być może wpływa znacząco na kinetykę reakcji elektrodowych.

III.4.2. Wpływ rozpuszczalnika

Z danych przedstawionych i omówionych w rozdz.III.4.1.1 i III.4.1.2 można sądzić, że procesom elektrodowym salenowych kompleksów metali przejściowych towarzyszą, zależne od rodzaju rozpuszczalnika, zjawiska adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego, zarówno ClO_4^- , jak i $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$. Redukcja Co(salen) jest przyspieszana przez wzrost stężenia elektrolitu podstawowego (z 0,05 do 0,2 M) 2,0; 3,9; 4,2 i 4,5 raza odpowiednio w DMSO, PC, DMF i ACN. Podobna sekwencja jest obserwowana w przypadku redukcji Cu(salen). Wzrost mierzonej standardowej stałej szybkości k_s procesu elektrodowego wyno-

si 1,3; 1,4 i 2,0 odpowiednio w DMSO, PC i DMF (przy wzroście stężenia elektrolitu podstawowego z 0,05 do 0,2 M). Wzrostu szybkości reakcji elektrodowej redukcji Cu(salen) nie obserwuje się w HMPT i DMA.

Im dany rozpuszczalnik silniej solwatuje kationy (por. wartości DN z Tab.2, na s.55), tym mniejszy jest wpływ stężenia elektrolitu podstawowego, co prawdopodobnie wynika ze słabszej adsorpcji jonów $(C_2H_5)_4N^+$ na elektrodzie Pt. Oczywiście powyższe spostrzeżenie ma charakter jakościowy, zbyt mała liczba danych doświadczalnych nie pozwala na ilościowy opis obserwowanych efektów.

Podobnie zbyt mała liczba danych dotyczących procesów anodowych nie pozwala na uogólnienia dotyczące wpływu rozpuszczalnika na adsorpcję anionów ClO_4^- .

Standardowe stałe szybkości k_s reakcji utlenienia Co(salen) nie zależą od stężenia elektrolitu, gdyż reakcja zachodzi prawdopodobnie przy potencjałach bliskich potencjałom zerowego ładunku, (być może z wyjątkiem DMA). Wydaje się, że standardowe stałe szybkości k_s pozostałych badanych procesów elektrodowych mają wartości zbliżone do "prawdziwych" standardowych stałych szybkości k_s^0 w badanych roztworach rozcieńczonych, z wyjątkiem redukcji Co(salen), której standardowa stała szybkości k_s bardzo silnie zależy od stężenia elektrolitu podstawowego. Proces elektrodowy redukcji Co(salen) jest przyspieszany przez wpływ podwójnej warstwy elektrycznej bardziej, niż wynikałoby to z poprawki Frumkina, prawdopodobnie z powodu oddziaływań $Co(salen)^-$ z kationami $(C_2H_5)_4N^+$, których stężenie w warstwie sztywnej jest znacznie większe niż w głębi roztworu.

Dla opisanja wpływu rozpuszczalnika na kinetykę elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych, porównywać należy więc standardowe stałe szybkości k_s reakcji utlenienia Co(salen) lub standardowe stałe szybkości pozostałych badanych procesów elektrodowych, mierzone w rozcieńczonych roztworach elektrolitu podstawowego - por. [155] i [156].

W celu rozszerzenia liczby porównywanych rozpuszczalników wykonano pomiary standardowych stałych szybkości k_s reakcji utlenienia i redukcji Co(salen) i Ni(salen) w NMP i AC. Otrzymane wyniki przedstawia Tabela 10.

Tabela 10

Standardowe stałe szybkości k_s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w NMP i AC, zawierających 0,1 M TEAP

R e a k c j a	Standardowa stała szybkości $k_s \cdot 10^2$ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	
	R o z p u s z c z a l n i k	
	NMP	AC
Co(salen) + e	0,51	9,60
Co(salen) - e	0,44	2,90
Ni(salen) + e	0,55	3,10
Ni(salen) - e	0,43	

Standardowe stałe szybkości k_s w NMP mają podobne wartości dla wszystkich badanych reakcji elektrodowych. W świetle poprzednio przedstawionych rozważań (por. rozdz. III.4.1) jest bardzo prawdopodobne, że są to wartości zbliżone do "prawdziwych" standardowych stałych szybkości k_s^0 , podobnie jak i standardowe stałe szybkości k_s reakcji elektrodowych: utlenienia Co(salen) i redukcji Ni(salen) w 0,1 M TEAP w AC. Reakcja redukcji Co(salen) w AC, zawierającym 0,1 M TEAP, jest natomiast

znacznie szybsza, prawdopodobnie przyspieszona przez wpływ podwójnej warstwy elektrycznej w podobny sposób jak to ma miejsce w ACN i DMF. Tabela 11 przedstawia wpływ rozpuszczalnika na standardowe stałe szybkości k_s wybranych elektrodowych reakcji salenowych kompleksów metali przejściowych.

Tabela 11

Standardowe stałe szybkości k_s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w roztworach zawierających 0,1 M-TEAP. Wpływ rozpuszczalnika

Rozpuszczalnik	Standardowe stałe szybkości $k_s \cdot 10^2$ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	Utlenienie		Redukcja	
	Co(salen)	Ni(salen)	Cu(salen)	Ni(salen)
AC	2,90			3,07
ACN	2,20			3,23
DMF	0,60	1,87	0,70	1,90
DMA	1,41	0,90	0,52	1,56
DMSO	0,60	0,54	0,73	1,22
NMP	0,44	0,43		0,55
PC	0,13		0,33	0,43
HMPT	0,13		0,11	0,40

Różnice między standardowymi stałymi szybkości k_s , wynikające z wpływu rozpuszczalnika są kilkakrotnie większe od różnic stałych k_s dla różnych badanych reakcji elektrodowych. Te ostatnie mogą wynikać - jak to przedyskutowano wyżej - z wpływu podwójnej warstwy elektrycznej lub z różnic w swobodnej energii aktywacji ΔG_a^0 danego procesu elektrodowego. Niemniej jednak dane przedstawione w Tab.11 mogą być użyte do opisu wpływu rozpuszczalnika na badane procesy elektrodowe.

Standardowa swobodna energia aktywacji ΔG_a^0 może być obliczona bezpośrednio z zależności :

$$k_s^0 = Z \exp - (\Delta G_a^0 / RT) , \quad (68)$$

która wynika z równania (16), w przypadku gdy iloczyny $(\alpha n - z)F \varphi_2 / RT$ i $(\beta n - z)F \varphi_2 / RT$ mają wartości równe zeru. Równanie (68) może być wykorzystane do obliczeń standardowej swobodnej energii aktywacji ΔG_a^0 badanych procesów elektrodowych, zakładając że wartości k_s podane w Tab.11 są równe "prawdziwym" stałym szybkości, to jest że wpływ podwójnej warstwy elektrycznej można pominąć.

Potrzebne do obliczeń częstości zderzeń Z zostały obliczone zgodnie z zależnością (17) i wynoszą odpowiednio : $3,48 \cdot 10^3$ dla Co(salen); $3,45 \cdot 10^3$ dla Cu(salen) i $3,48 \cdot 10^3$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ dla Ni(salen). Obliczone wartości swobodnej energii aktywacji ΔG_a^0 przedstawiono w Tabeli 12.

Tabela 12

Standardowe swobodne energie aktywacji ΔG_a^0 (kcal/mol) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych. Wpływ rozpuszczalnika.

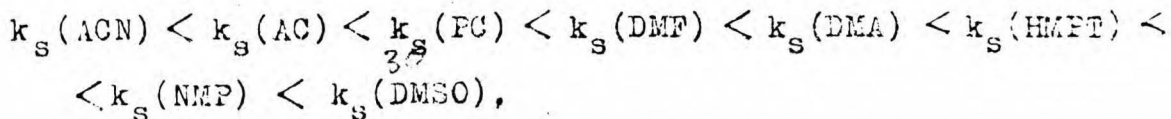
Rozpuszczalnik	Standardowe swobodne energie aktywacji (kcal/mol)			
	U t l e n i e n i e		R e d u k c j a	
	Co(salen)	Ni(salen)	Cu(salen)	Ni(salen)
AC	6,96			6,90
ACN	7,02			6,80
DMF	7,87	7,21	7,79	7,31
DMA	7,39	7,65	8,60	7,35
DMSO	7,86	8,30	7,76	7,50
NMP	8,08	8,06		7,95
PC	8,86		8,30	8,08
HMPT	8,81		8,93	8,12

Rozpatrując uzyskane wyniki w świetle teorii Marcusa, wydaje się słuszne założenie, że wewnętrzna energia reorganizacji E_i jest - dla danej reakcji elektrodowej - niezależna od rozpuszczalnika, a zatem zmiany wartości swobodnej energii aktywacji (ΔG_a^0) należy przypisać zmianom energii reorganizacji rozpuszczalnika E_o . Zgodnie z teorią Marcusa energię reorganizacji rozpuszczalnika można obliczyć z zależności (22) lub (23).

Promień cząsteczek depolaryzatora $r = 5 \div 7 \text{ \AA}$ (por. rozdz. III.3); odległość (d) miejsca reakcji od elektrody można przyjmując za równą $2 \div 3 \text{ \AA}$. Wartość ta wynika z grubości warstwy sztywnej, odpowiadającej (zgodnie z teorią Guy-Chapmana) promieniowi jonów elektrolitu podstawowego (por. [157, 158]). Odległość $d = 2 \div 3 \text{ \AA}$ jest także zgodna z modelami molekularnymi cząsteczek kompleksów salenowych i odpowiada płaskiemu ułożeniu reagenta na powierzchni elektrody.

Obliczone przy takich założeniach - zgodnie z równaniem (22) - energie reorganizacji rozpuszczalnika E_o mają bardzo małe wartości, rzędu ułamka kcal/mol i w zbyt małym stopniu zależą od rodzaju rozpuszczalnika, aby wytłumaczyć doświadczalnie obserwowane zmiany ΔG_a^0 .

Do podobnych wniosków prowadzą obliczenia wykonane na podstawie równania (23), to jest bez założenia płaskiego ułożenia cząsteczek depolaryzatorów na powierzchni elektrody. W tym przypadku zmiany E_o są większe, ale także zbyt małe, aby wytłumaczyć obserwowane doświadczalnie zmiany ΔG_a^0 . Poza tym sekwencja standardowych stałych szybkości k_s jest inna od wynikającej z tych obliczeń. Zgodnie z nimi szybkość reakcji elektrodowej powinna rosnać następująco :



co jest sprzeczne z danymi doświadczalnymi (por. Tab.11). Należy więc sądzić, że ten szczególny aspekt teorii Marcusa - to jest obliczanie energii reorientacji rozpuszczalnika na podstawie modelu Borna - nie jest poprawny, przynajmniej w przypadku elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych. Sahami i Weaver [58], którzy badali wpływ rozpuszczalnika na kinetykę reakcji elektrodowej kompleksu kobaltu (III) z etylenodwuaminą, także stwierdzili, że teoria Marcusa nie pozwala na opisanie wpływu rozpuszczalnika na szybkość przeniesienia ładunku.

Borkowska, Elżanowska i Galus [24] również stwierdzili, że prosta teoria Marcusa nie opisuje wpływu rozpuszczalnika na kinetykę Eu(III) . Obserwowane rozbieżności autorzy przypisali różnym wartościom energii reorientacji pierwszej sfery solwatacyjnej E_e . Energię tę, obliczoną jako różnica doświadczalnej energii aktywacji ΔG_a^0 i teoretycznej, wynikającej z prostej teorii Marcusa ($E_0 + E_i$), autorzy ci skorelowali z liczbą donorową rozpuszczalnika, uzyskując zależność liniową. Procedura ta nie może być wykorzystana w przypadku elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych.

Różne parametry rozpuszczalnika (DN lub AN) powinny wpływać na kinetykę procesów utlenienia lub reakcji, doświadczalnie zaś uzyskana sekwencja stałych k_s jest podobna, niezależnie czy w wyniku reakcji elektrodowej powstaje kation czy anion. Poza tym energie oddziaływań rozpuszczalników z depolaryzatorami są mało zależne od rodzaju rozpuszczalnika (por. rozdz. III.2).

Omówione wyżej dane literaturowe potwierdzają wniosek, że

prosta teoria Marcusa nie jest przydatna do opisu wpływu rozpuszczalnika na kinetykę procesów elektrodoowych.

Inne możliwości obliczenia energii reorientacji rozpuszczalnika stwarzają teorie opisujące zachowanie się dielektryków w zmiennym polu elektrycznym. Zgodnie z teoriami polaryzacji dielektrycznej (por.[159]) dipole cieczy reorientują się przy zmianach natężenia pola elektrycznego E z szybkością $k_{or} = 1/\tau$, gdzie τ jest tak zwanym czasem relaksacji. Według równania Debaye'a czas relaksacji τ cząsteczki dipolowej może być wyznaczony zależnością :

$$\tau = \frac{3V\eta}{kT} \quad , \quad (69)$$

w której V jest objętością rotującej molekuly. Im większa jest objętość molekuly rozpuszczalnika V i im większa jest jego lepkość η , tym czas relaksacji τ ma większe wartości. W świetle powyższych uwag zrozumiała staje się sekwencja rozpuszczalników przedstawiona w Tabl.11 i 12.

Energię aktywacji procesu relaksacji dielektrycznej można obliczyć na podstawie teorii absolutnych szybkości reakcji :

$$k_{or} = \frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} \exp - \frac{E_{or}}{RT} \quad , \quad \text{gdzie} \quad (70)$$

E_{or} - energia aktywacji procesu relaksacji dielektrycznej.

W Tabeli 13 przedstawiono doświadczalne wartości czasu relaksacji dielektrycznej dla badanych w tej pracy rozpuszczalników i wartości energii aktywacji tego procesu obliczone na podstawie równania (70). W literaturze brak jest danych dotyczących NMP, dla tego rozpuszczalnika wartość τ obliczono na podstawie zależności (69), przyjmując wartość objętości molekuly NMP obliczoną z objętości molowej tego rozpuszczalnika. Czasy relaksacji

τ roztworów elektrolitów są równe czasom relaksacji czystego rozpuszczalnika, jeżeli stężenie soli nie przekracza 1 M [160].

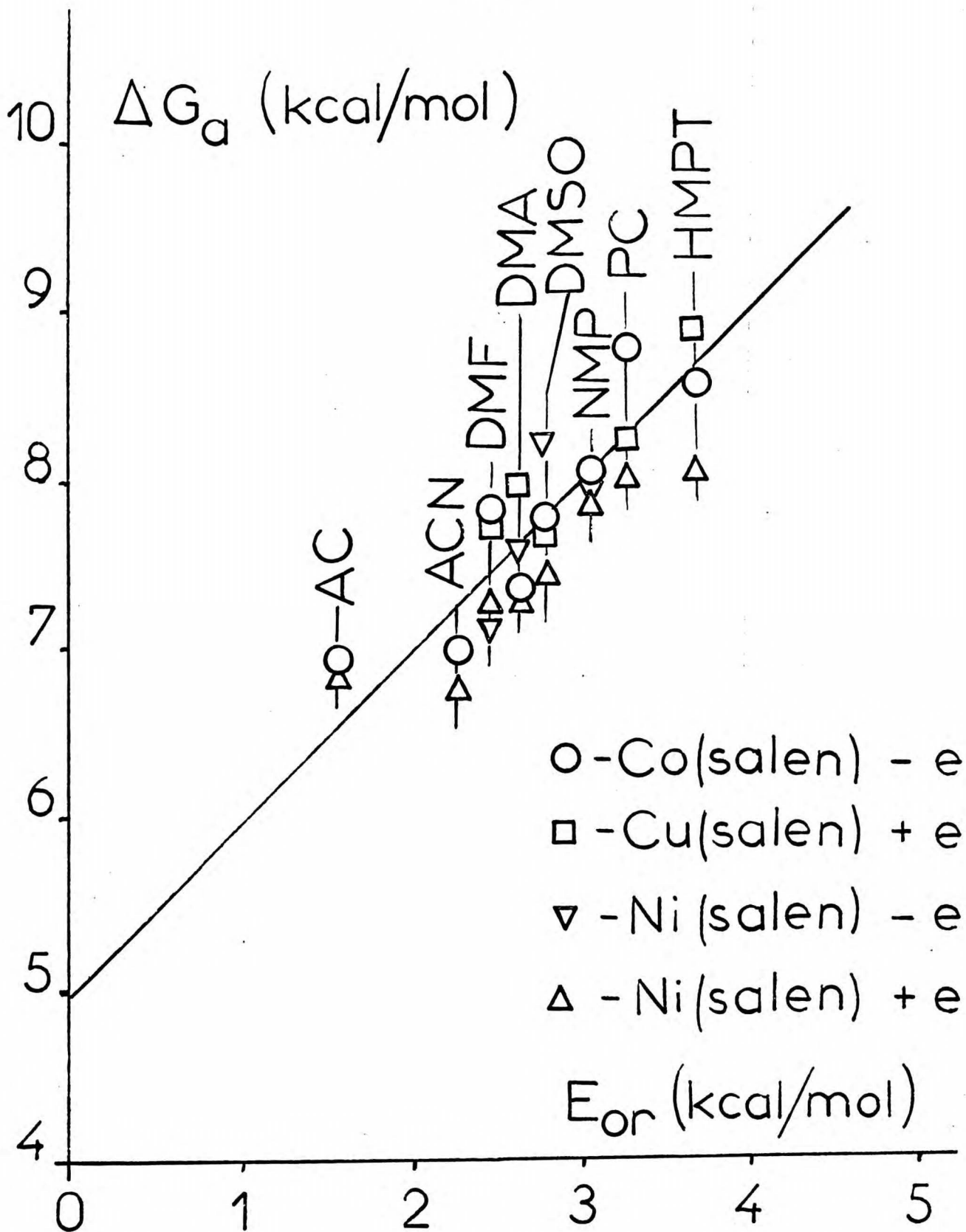
Tabela 13

Czasy relaksacji τ (s) i energie aktywacji procesu relaksacji E_{or} (kcal/mol) rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	$\tau \cdot 10^{12}$	E_{or}	Oдноśnik literaturowy
	s	kcal/mol	
AC	2,5	1,61	161
ACN	7,5	2,30	162
DMF	11,0	2,50	160
DMA	14,0	2,64	163
DMSO	19,6	2,84	160
NMP	30,0	3,09	-
PC	43,0	3,30	164
HMPT	80,0	3,67	160

Sekwencja rozpuszczalników jest taka sama w Tabeli 13, jak i w Tabelach 11 i 12 (s.78 i 79). Zmiany energii aktywacji procesu relaksacji dielektrycznej (rzędu 2 kcal/mol) odpowiadają zmianom energii aktywacji procesów elektrodowych. Wydaje się więc, że otrzymana korelacja nie jest przypadkowa. Rysunek 13 (s.84) przedstawia zależność standardowych swobodnych energii aktywacji procesów elektrodowych ΔG_a^0 : utlenienia Co(salen) i Ni(salen) oraz redukcji Ni(salen) i Cu(salen). Linia prosta o nachyleniu jednostkowym, obliczona statystycznie, przecina oś ΔG_a^0 przy wartości równej 5,0 kcal/mol, która powinna odpowiadać wewnętrznej energii reorganizacji depolaryzatorów E_1 .

Odchylenia od prostej przedstawionej na rys.13 mogą wynikać (między innymi) z następujących powodów:



Rys.13. Zależność swobodnej energii aktywacji elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych ΔG_a^0 od energii aktywacji procesu relaksacji dielektrycznej rozpuszczalników E_{or}

- a) Użyte do obliczeń standardowe stałe szybkości k_s mogą być nieznacznie zmienione przez wpływ podwójnej warstwy elektrycznej.
- b) Reorientacja cząsteczek rozpuszczalnika, znajdujących się w pobliżu elektrody, może zachodzić z inną szybkością niż w głębi roztworu.
- c) Wewnętrzna energia reorganizacji E_1 cząsteczek depolaryzatorów może zależeć zarówno od rodzaju atomu metalu w kompleksie, jak i od rozpuszczalnika.

Przy pomocy wyżej przedstawionej koncepcji nie można jednak zinterpretować dostępnych danych literaturowych, które dotyczą reakcji elektrodowych Eu^{+3} i $\text{Co}(\text{en})_3^{+3}$ [24,58]. W obu wymienionych przypadkach w reakcji elektrodowej biorą udział silnie naładowane i silnie solwatowane jony, co powoduje, że nie można pominąć energii reorientacji pierwszej sfery solwatacyjnej E_e , która może mieć istotny wkład do swobodnej energii aktywacji ΔG_a^0 .

Niemniej jednak wydaje się, że czas τ relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika może być użytecznym parametrem do opisu wpływu rozpuszczalnika na kinetykę procesów elektrodowych, szczególnie w przypadkach małych wartości energii solwatacji produktu i substratu danej reakcji elektrochemicznej.

III.4.3. Współczynniki przejścia

W przypadkach niektórych badanych reakcji elektrodowych wyznaczono współczynniki przejścia: procesu katodowego α i procesu anodowego β . Tabela 14 (na s.86) przedstawia współczynniki przejścia elektrodowych reakcji salenowych kompleksów metali przejściowych w DMF.

Tabela 14

Współczynniki przejścia α (reakcja redukcji) i β (reakcja utlenienia) elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych w DMF:

Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego C_E (M)

R e a k c j a	Współczynniki przejścia α lub β			
	dla $C_E =$ (M)			
	0,05	0,10	0,20	0,50
VO(salen) - e	0,35	0,39		
Co(salen) - e	0,34	0,35	0,30	0,35
Fe(salen)Cl + e	0,26	0,38		
Cu(salen) + e	0,23	0,40	0,44	0,54
Ni(salen) + e	0,28	0,34		

Wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego rosną wartości współczynników przejścia. Wy tłumaczenie tego faktu może być następujące: Z danych rentgenograficznych wynika, że "grubość" płaskiej cząsteczki salenowego kompleksu metalu przejściowego jest rzędu $1,2 \div 1,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (por. rozdz. I.3.1). Promienie jonów ClO_4^- i $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ solwatowanych DMF wynoszą odpowiednio 1,96 i $2,9 \overset{\circ}{\text{Å}}$ [157]. Tak więc w przypadku płaskiego ułożenia kompleksu na elektrodzie centrum reakcji elektrodowej znajdzie się wewnątrz warstwy sztywnej. W takich przypadkach współczynniki przejścia α lub β będą różne od "prawdziwych" współczynników przejścia α_0 i β_0 - por. równanie (35). Z prostych obliczeń wynika (przy założeniu, że α_0 i $\beta_0 = 0,5$), że obserwowany współczynnik przejścia powinien wynosić $0,3 \div 0,4$ i $0,2 \div 0,26$ dla procesów zachodzących odpowiednio przy potencjałach bardziej dodatnich lub bardziej ujemnych od potencjałów zerowego ładunku. Doświadczalne wartości α lub β mają zbliżo-

ne wielkości w najbardziej rozcieńczonym roztworze TEAP (0,05 M). W miarę wzrostu stężenia elektrolitu podstawowego liczba zaadsorbowanych jonów elektrolitu (w warstwie sztywnej) rośnie, co powinno utrudniać płaskie ułożenie się cząsteczek depolaryzatorów i zwiększać eksperymentalne wartości współczynników α lub β . Jak wynika z danych przedstawionych w Tab.14, efekt taki jest obserwowany. Dla reakcji utlenienia Co(salen), której potencjał standardowy jest zbliżony do potencjału zerowego ładunku elektrody Pt w DMF, wzrost współczynnika β nie jest obserwowany, co w świetle powyższych uwag jest w pełni zrozumiałe. W przypadku słabej adsorpcji obu jonów elektrolitu podstawowego zmiany liczby zaadsorbowanych jonów ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego są najmniejsze w pobliżu potencjałów zerowego ładunku.

W różnych rozpuszczalnikach, w których grubość warstwy sztywnej jest różna, współczynniki α lub β powinny więc mieć różne wartości, w różny sposób zależne (słabiej lub silniej) od stężenia elektrolitu podstawowego. Tabela 15 (na s.88) przedstawia eksperymentalne wartości współczynników przejścia α dla procesu elektrodowego redukcji Cu(salen) w różnych rozpuszczalnikach. Podobnie jak w DMF, wartości współczynników α rosną ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego we wszystkich pozostałych, badanych rozpuszczalnikach.

Tak jak należałoby tego oczekiwać (w świetle przedstawionych poprzednio uwag) współczynnik przejścia α ma różne wartości, w różny sposób zależne od stężenia elektrolitu podstawowego w danym rozpuszczalniku. Zagadnienie to jest jednak złożone i jego ilościowa interpretacja nie jest możliwa z powodu niedostatecznej znajomości struktury podwójnej warstwy elektrycznej w

Tabela 15

Współczynniki przejścia α reakcji redukcji Cu(salen)
 Wpływ rozpuszczalnika i stężenia elektrolitu podstawowego C_E

Rozpuszczalnik	Współczynnik przejścia α			
	dla $C_E =$ (M)			
	0,05	0,10	0,20	0,50
HMPT *)	0,23	0,27	0,55	
DMSO	0,28	0,32	0,34	0,44
DMA	0,40			
DMF	0,23	0,40	0,44	0,54
PC	0,28	0,34		

*) Wartość α w HMPT zawierającym 0,15 M TEAP = 0,43

w tych rozpuszczalnikach.

Wpływ stężenia elektrolitu podstawowego na współczynnik przejścia β reakcji utlenienia Co(salen) zbadano także w DMSO i PC. Podobnie jak i w DMF, otrzymane wartości nie zależą praktycznie od stężenia TEAP. Wynoszą one 0,20 i 0,38, odpowiednio w DMSO i PC, są więc różne, jak tego należało oczekiwać, od wartości w DMF ($\beta = 0,34$).

Charakter otrzymanych zależności współczynników przejścia od stężenia elektrolitu podstawowego potwierdza uprzednio wyciągnięte wnioski (por.rozdz.III.4.1) o adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego, a także o położeniu płaszczyzny reakcji wewnątrz warstwy sztywnej Helmholtza.

IV. STRESZCZENIE

Procesy elektrodowe salenowych kompleksów wybranych metali przejściowych: jednoelektronowa redukcja $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{salen})$, $\text{Cu}(\text{salen})$ i $\text{Ni}(\text{salen})$ oraz jednoelektronowe utlenienie $\text{Ni}(\text{salen})$, $\text{VO}(\text{salen})$ i $\text{Co}(\text{salen})$, badano metodą woltametrii cyklicznej przy użyciu elektrody platynowej. Pomiarów wykonano w ośmiu rozpuszczalnikach organicznych: acetonie, acetonitrylu, węglanie propylenu, N-metylopirolidynie, dwumetyloformamidzie, dwumetyloacetamidzie, dwumetylosulfotlenku i sześciometylotrójamidzie kwasu fosforowego, zawierających nadchloran czteroetyloamoniowy jako elektrolit podstawowy.

Analizując krzywe woltametrii cyklicznej rejestrowane przy małych szybkościach polaryzacji, w warunkach pełnej odwracalności danego procesu elektrodowego, wyznaczono potencjały standardowe badanych reakcji elektrodowych i współczynniki dyfuzji badanych kompleksów.

Otrzymane wartości potencjałów standardowych nie zależą ani od stężeń elektrolitu podstawowego - jeżeli nie przekracza ono 0,5 M - ani od stężenia depolaryzatorów. Pierwszy ten fakt świadczy, że nie tworzą się trwałe asocjaty między jonami elektrolitu podstawowego a substratami, bądź produktami badanych reakcji elektrodowych.

Potencjały standardowe badanych reakcji elektrodowych są natomiast zależne od rodzaju rozpuszczalnika. Potencjały standardowe reakcji utlenienia przesuwają się w kierunku wartości ujemnych wraz ze wzrostem liczby donorowej (DN) danego rozpuszczalnika. Podobnie standardowe potencjały reakcji redukcji przesuwają

wają się w kierunku wartości dodatnich wraz ze wzrostem liczby akceptorowej (AN). Otrzymane rezultaty mogą być interpretowane w kategoriach oddziaływań typu: donator - akceptor. Kierunek zmian potencjałów standardowych (odpowiednio reakcje utlenienia i redukcji) wskazują na większe wartości energii solwatacji kationów $M(\text{salen})^+$ i anionów $M(\text{salen})^-$ w porównaniu z obojętną cząsteczką $M(\text{salen})$.

Wartości współczynników dyfuzji badanych salenowych kompleksów metali przejściowych nie zależą silnie od rodzaju centralnego jonu kompleksu w danym rozpuszczalniku, zależą natomiast od rodzaju rozpuszczalnika. Znalezione liniową zależność współczynników dyfuzji od odwrotności lepkości rozpuszczalnika, zgodnie z równaniem Stokesa-Einsteina.

Analizując krzywe woltometrii cyklicznej rejestrowane przy dużych szybkościach polaryzacji, przy których badane procesy były quasi-odwracalne lub nieodwracalne, wyznaczono standardowe stałe szybkości i współczynniki przejścia badanych reakcji elektrodowych.

Szybkość reakcji utlenienia $\text{Co}(\text{salen})$ nie zależy w istotny sposób od stężenia elektrolitu podstawowego, prawdopodobnie z powodu zbliżonej wartości potencjału standardowego tej reakcji do potencjału zerowego ładunku elektrody platynowej w danym rozpuszczalniku. Szybkość pozostałych badanych reakcji elektrodowych maleją ze zmniejszeniem stężenia elektrolitu podstawowego, zbliżając się do wartości charakteryzujących szybkość utlenienia $\text{Co}(\text{salen})$. Z teoretycznych rozważań wynika, że standardowe stałe szybkości k_s^0 wszystkich badanych reakcji elektrodowych w danym rozpuszczalniku powinny mieć wartości podobne ,

mało zależne od rodzaju centralnego jonu metalu w kompleksie. Zakładając, że stężenie elektrolitu podstawowego wpływa na kinetykę badanych procesów elektrodowych poprzez budowę podwójnej warstwy elektrycznej, można wnioskować, iż jej wpływ jest związany ze specyficzną adsorpcją jonów $(C_2H_5)_4N^+$ i ClO_4^- . Wpływ podwójnej warstwy elektrycznej jest tym mniejszy, im mniejsze jest stężenie elektrolitu podstawowego, a więc przeciwny do takiego, jakiego należałoby oczekiwać w przypadku braku specyficznej adsorpcji jego jonów.

Wartości potencjałów φ_2 oszacowane na podstawie danych literaturowych, dotyczących słabej adsorpcji jonów, i obliczone na ich podstawie odpowiednie poprawki Frumkina, opisują obserwowany wzrost standardowych stałych szybkości z wyjątkiem reakcji redukcji Co(salen).

Z modeli molekularnych cząsteczek depolaryzatorów wynika, że w przypadku płaskiego ułożenia molekuly na elektrodzie płaszczyzna reakcji będzie się znajdowała wewnątrz warstwy Helmholtza, gdzie stężenie jonów $(C_2H_5)_4N^+$ jest znacznie większe niż w głębi roztworu. Reakcja elektrodowa redukcji Co(salen) może być więc przyspieszana także w wyniku oddziaływań depolaryzatora z zaadsorbowanymi jonami elektrolitu podstawowego. Jon Co(salen)⁻ tworzy najtrwalsze spośród badanych asocjaty z jonem $(C_2H_5)_4N^+$. Wpływ elektrolitu podstawowego na szybkość badanych procesów elektrodowych jest zależny od rodzaju rozpuszczalnika, co prawdopodobnie wynika z wpływu rozpuszczalnika na zjawiska adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego.

Standardowe stałe szybkości badanych procesów elektrodowych, zmierzone w rozcieńczonych roztworach nadchloranu czteroetylo-

amoniowego, mają więc prawdopodobnie wartości zbliżone do "prawdziwych" standardowych stałych szybkości k_s^0 i mogą być użyte do opisu wpływu rozpuszczalnika na kinetykę procesów elektrodowych.

Obserwowane zmiany wartości k_s^0 nie mogą być opisane przy użyciu prostej teorii Marcusa. Obliczone na podstawie tej teorii zmiany standardowych swobodnych energii aktywacji są zbyt małe, aby wytłumaczyć obserwowane doświadczalnie zmiany wartości k_s^0 . Poza tym sekwencja standardowych stałych szybkości jest inna od wynikającej z tych obliczeń. Należy zatem sądzić, że obliczanie energii reorientacji rozpuszczalnika na podstawie modelu Borna - jak to postuluje teoria Marcusa - nie jest poprawne, przynajmniej w przypadku elektrodowych procesów salenowych kompleksów metali przejściowych.

Inna możliwość obliczenia energii reorientacji rozpuszczalnika wynika z teorii polaryzacji dielektrycznej, opisującej reorientację dipoli cieczy przy zmianach pola elektrycznego. Szybkość tego procesu charakteryzuje czas relaksacji τ . Doświadczalne wartości τ , dostępne w literaturze, pozwalają na obliczenie energii aktywacji procesu reorientacji cząsteczek rozpuszczalnika na podstawie teorii absolutnych szybkości reakcji. Obliczone w ten sposób energie reorientacji dobrze korelują z obserwowanymi zmianami wartości k_s^0 , tłumacząc zarówno sekwencję rozpuszczalników, jak i zmiany energii aktywacji badanych procesów elektrodowych. Wydaje się więc, że czas relaksacji dielektrycznej τ może być użytecznym parametrem do opisu wpływu rozpuszczalnika na kinetykę procesów elektrodowych, zwłaszcza w przypadkach małych wartości energii solwatacji produktów i

substratów danej reakcji elektrodowej. W literaturze brak jest, niestety, danych mogących potwierdzić lub obalić tę hipotezę, a zatem problem ten wymaga dalszych badań.

Ostatnio Kosover i współpracownicy [165, 166] użyli czasu relaksacji dielektrycznej τ do opisanie wpływu rozpuszczalnika na kinetykę homogennej reakcji przeniesienia ładunku.

Wyznaczane dla niektórych badanych reakcji elektrodowych współczynniki przejścia rosną wraz ze stężeniem elektrolitu podstawowego. Obserwowane zmiany mogą być przypisane zmianom płaszczyzny reakcji danego procesu elektrodowego wraz ze wzrostem liczby zaadsorbowanych jonów elektrolitu podstawowego. Różne współczynniki przejścia w różnych rozpuszczalnikach mogą wynikać z różnic w grubości warstwy sztywnej Helmholtza.

V. L I T E R A T U R A

1. C.Ettling, Ann.35, 241 (1840).
2. R.M.Holm, G.W.Everett, A.Chakravorthy, Progr.Inorg.Chem., 7, 83 (1966).
3. "Spectroskopy and Structure of Metal Chelate Compounds" - K.Nakamoto, P.J.McCartly Eds, Wiley - Interscience Publ. New York 1968.
4. M.D.Hobday, T.D.Smith, Coord.Chem.Rev., 9, 311 (1972-1973).
5. R.D.Jones, D.A.Summerville, F.Basolo, Chem.Rev.,79,139 (1979).
6. R.C.Kapoor, J.Kishan, J.Sci.Ind.Res.,38, 674 (1979).
7. E.Uhlig, Comments.Inorg.Chem., 1, 163 (1981).
8. O.Sock, P.Lemoine, M.Gross, Elektrochim.Acta, 26, 99 (1981).
9. J.B.Headridge: "Electrochemical Techniques for Inorganic Chemist", s.67-116, Academic Press. London 1969.
10. G.K.Budnikov, T.W.Troyeposkaya, M.A.Ul'yakhovich: "Elektrokhimiya khelatov mietalov v niewodnykh sriedakh" , Nauka, Moskwa 1980.
11. H.P.van Leeuwen, J.Electroanal.Chem., 99, 93 (1979).
12. P.R.Crow: "polarography of Metal Complexes". Academic Press, London, New York 1969.
13. Z.Galus: "Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej". PWN, Warszawa 1977.
14. H.Eyring, J.Chem.Phys., 3, 107 (1935).
15. P.Delahay: "Double Layer and Electrode Kinetics". Wiley - Interscience Publ., New York, London, Sydney 1965.
16. P.van Rysselberghe, Elektrochim.Acta, 8, 583,709 (1963).
17. H.Jamaoka, J.Electroanal.Chem., 25, 381 (1970); 36,457(1972).
18. B.G.Chauhan, W.R.Fawcett, T.A.McCarric, J.Electroanal.Chem., 58, 275 (1975).
19. R.A.Marcus, Elektrochim.Acta, 13, 995 (1968).

20. R.A.Marcus, J.Chem.Phys., 43, 679 (1965).
21. R.R.Dogonadze: "Reactions of Molecules at Electrodes", rozdz.7
N.S.Hush.Ed. Wiley - Interscience Publ., New York 1971.
22. B.B.Damaskin, O.A.Petri: "Vvedenie v elektrokhimicheskuyu
Kinetiku". Vysshaya Shkola, Moskwa 1975.
23. W.R.Fawcett, Yu.I.Kharkats, J.Electroanal.Chem., 47, 413 (1973)
24. Z.Borkowska, H.Elżanowska, Z.Galus, J.Electroanal.Chem.
(w druku).
25. R.Payne: "Advances in Electrochemistry and Electrochemical
Engineering", Vol.7, s.1-76. Interscience Publ.New York 1970.
26. L.Gierst, E.Nicolas, L.Vandenberghen, Croat.Chem.Acta, 42,
117 (1970).
27. M.K.Kalinowski: "Rola asocjacji jonów w elektrochemii związków
organicznych". PWN, Warszawa 1973.
28. G.Gritzner, H.Muraner, V.Gutmann, J.Electroanal.Chem.,
101, 185 (1979).
29. D.D.de Ford, D.N.Hume, J.Am.Chem.Soc., 73, 5321 (1951).
30. A.Lasia, J.Electroanal.Chem., 42, 253 (1973).
31. K.J.Vetter: "Electrochemical Kinetics", s.432, Academic
Press New York 1967.
32. W.R.Fawcett, A.Lasia, J.Phys.Chem., 82, 1114 (1978).
33. M.K.Kalinowski, Chem.Phys.Lett., 7, 55 (1970).
34. T.M.Krygowski, J.Electroanal.Chem., 35, 436 (1972).
35. M.K.Kalinowski, Roczn.Chem., 45, 409 (1971).
36. R.Parsons, J.Electroanal.Chem., 21, 35 (1969).
37. J.Lipkowski. Rozprawa habilitacyjna, Uniwersytet Warszawski,
Warszawa 1980.
38. W.R.Fawcett, J.Chem.Phys., 61, 3842 (1974).
39. R.Guidelli, J.Electroanal.Chem., 53, 205 (1974).
40. L.J.Krishtalik, J.Electroanal.Chem., 35, 157 (1972).
41. J.B.Czerwiński, T.M.Krygowski, Wiad.Chem., 32, 259 (1978).

42. P.M.Krygowski, J.B.Czerwiński, *Wiad.Chem.*, 32, 597 (1978).
43. M.Born, *Z.Pysic*, 1, 45 (1920).
44. J.G.Kirkwood, *J.Chem.Phys.*, 2, 351 (1934).
45. E.M.Kosower: "An Introduction to Physical Organic Chemistry". Wiley - Interscience Publ. New York 1968.
46. C.Reichardt, K.Dimroth, *Fort.Chem.Forsch.*, 11, 1 (1968).
47. E.Grunwald, S.Winstein, *J.Am.Chem.Soc.*, 70, 846 (1948).
48. U.Mayer, V.Gutmann, V.Gregor, *Mh.Chem.*, 106, 1235 (1975).
49. I.A.Koppel, V.A.Palm : "Advances in Linear Free Energy Relationships" , N.B.Chapman, J.Shorter Eds., rozzdz.5. Plenum Press, New York 1972.
50. I.A.Koppel, A.I.Paju, *Organic Reactivity*, 11, 121 (1974).
51. V.Gutmann, *Angew.Chem.Internat.Edit.*, 9, 843 (1970).
52. V.Gutmann: "The Donor - Acceptor Approach to Molecular Interactions". Plenum Press New York 1979.
53. A.Messina, G.Gritzner, *J.Electroanal.Chem.*, 101, 201 (1979).
54. T.Fujinaga, K.Izutsu, T.Nomura, *J.Electroanal.Chem.*, 29 , 203 (1971).
55. A.Kotočova, J.Sima, *Chem.Zvesti*, 35, 793 (1981).
56. V.Gutmann, *Rec.Chem.Progr.*, 30, 169 (1969).
57. T.M.Krygowski, *J.Electroanal.Chem.*, 35, 436 (1972).
58. S.Sahami, M.J.Weaver, *J.Electroanal.Chem.*, 124, 35 (1981).
59. A.Maccoll, *Nature*, 163, 178 (1949).
60. G.Briegleb, *Angew.Chem.*, 76, 326 (1964).
61. A.A.Vlček, *Progr.Org.Chem.*, 5, 216 (1963).
62. R.Samuelson, M.Sharp, *Elektrochim.Acta*, 27, 315 (1978).
63. J.E.B.Randles, *Trans.Faraday Soc.*, 44, 327 (1948).
64. A.Ševčík, *Collect.Czech.Chem.Comm.*, 13, 349 (1948).
65. M.M.Nicholson, *J.Am.Chem.Soc.*, 76, 2539 (1954).
66. R.P.Frankenthal, I.Shain, *J.Am.Chem.Soc.*, 78, 2969 (1956).

67. R.S.Nicholson, I.Shain, *Anal.Chem.*, 36, 706 (1964).
68. H.Matsuda, Y.Ayable, *Z.Electrochem.*, 59, 494 (1955).
69. R.S.Nicholson, *Anal.Chem.*, 37, 1351 (1965).
70. P.K.Wrona, *Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski*, 1975.
71. P.Pfeiffer, E.Breith, E.Vüble, T.Tsamaki, *Justus Liebigs Ann.Chem.*, 503, 84 (1933).
72. J.V.Dubsky, A.Sokól, *Collect.Czech.Chem.Comm.*, 3, 548 (1931).
73. W.W.Fee, B.O.West, *Aust.J.Chem.*, 16, 779 (1963).
74. B.O.West, *J.Chem.Soc.*, 395 (1954).
75. D.Hall, T.N.Waters, *J.Chem.Soc., London* 2644 (1960).
76. R.Dingle, *Acta Chem.Scand.*, 20, 33 (1966).
77. R.De Isaci, S.L.Holt, B.Past, *Inorg.Chem.*, 10, 1498 (1971).
78. S.Bruckner, M.Calligaris, G.Nardin, L.Randaccio, *Acta Crystallogr.Sect.B*, 25, 1671 (1969).
79. L.M.Shokol'nikova, E.H.Yumal', E.A.Shugan, V.A.Voblikova, *J.Struct.Chem.(USSR)*, 11, 819 (1970).
80. M.Gerloch, F.E.Mabbs, *J.Chem.Soc., A*, 1598 (1967).
81. A.Earnshaw, E.A.King, L.F.Larkworthy, *J.Chem.Soc., A*, 1048 (1968).
82. G.Costa, G.Mestroni, G.Thauzer, C.Stefani, *J.Organometal.Chem.*, 6, 181 (1966).
83. A.van der Bergen, K.S.Murray, B.O.West, *J.Organometal.Chem.*, 33, 89 (1971).
84. C.Floriani, M.Puppis, F.Calderazzo, *J.Organometal.Chem.*, 12, 209 (1968).
85. M.Tsamaki, I.Masuda, K.Shima, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 42, 2858 (1969).
86. M.Calligaris, D.Minichelli, G.Mardini, L.Randaccio, *J.Chem.Soc.A*, 2720 (1971).
87. F.Calderazzo, C.Floriani, *J.Chem.Soc.D*, 139 (1967).
88. G.Costa, G.Mestroni, *Tetrahedron Lett.*, 1783 (1967).
89. M.Pasquali, A.Torus-Filko, G.Floriani, *J.Chem.Soc., Chem. Comm.*, 534 (1975).

90. K.Dey, R.M.Maiti, S.K.Sen, *Inorg.Chim.Acta*, 20, 197 (1976).
91. N.S.Biradar, V.H.Kulharni, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 23, 3847(1971).
92. M.Mathew, A.J.Carty, G.J.Palenic, *J.Am.Chem.Soc.*, 92 ,
3197 (1970).
93. A.Gołębiewski: "Elementy mechaniki i chemii kwantowej", s.
343, PWN, Warszawa 1982.
94. J.Manassen, *Inorg.Chem.*, 9, 966 (1970).
95. M.Hariharan, F.L.Urbach, *Inorg.Chem.*, 8, 556 (1969).
96. H.Weigold, B.O.West, *J.Chem.Soc.A*, 1310 (1967).
97. A.Bartecki: "Spektroskopia elektronowa związków nieorganicznych i kompleksowych", s.37, PWN, Warszawa 1971.
98. B.R.Hofman, D.L.Diemante, F.Basolo, *J.Am.Chem.Soc.*, 92, 61(1970)
99. E.Sinn, *Inorg.Chem.*, 9, 2376 (1970).
100. L.J.Boucher, T.F.Yen, *Inorg.Chem.*, 8, 689 (1969).
101. W.Klemm, K.H.Raddatz, *Z.Anorg.Chem.*, 250, 207 (1942).
102. H.C.Klark, A.L.Odell, *J.Chem.Soc. London*, 3431 (1955).
103. S.Yamada, K.Iwasaki, *Inorg.Chim. Acta*, 5, 3 (1971).
104. G.Costa, *Pure and Appl.Chem.*, 30, 335 (1972).
105. A.Bigotto, G.Costa, G.Mestroni, G.Pellizer, A.Puxeddu,
E.Reisenhofer, L.Stefani, G.Thauzer, *Inorg.Chim.Acta Rev.*,
4, 41 (1970).
106. M.D.Hobday, T.D.Smith, *J.Chem.Soc.A*, 3424 (1971).
107. M.Gerloch, J.Levis, F.E.Mabbs, *J.Chem.Soc.A*, 112 (1968).
108. J.Levis, F.E.Mabbs, H.Weigold, *J.Chem.Soc.A*, 1699 (1968).
109. A.V.Lapitskii, Y.W.Chuang, I.A.Savich, *Russ.J.Inorg.Chem.*,
6, 333 (1961).
110. T.Sakai, Y.Kuroda, S.Goto, Y.Yano, *Chem.Lett.*, 10, 85 (1975).
111. G.Hennici-Olive, S.Olive, *Angew.Chem.*, 86, 561 (1974).
112. I.Ya.Levitin, M.Dvolaitzky, M.E.Vol'pin, *J.Organometal.
Chem.*, 31, 637 (1971).

113. C.R.H.I. De Jonge, H.J.Hageman, G.Hoentjen, W.J.Mijs, *Org.Synth.*, 57, 78 (1977).
114. J.Rouchard, *Bull.Soc.Chim.Belg.*, 77, 141 (1968).
115. M.Garnier, R.Palland, *Compt.Rend.*, 261, 3145 (1965).
116. G.Costa, G.Mestroni, A.Puxeddu, E.Reisenhofer, *J.Chem.Soc.A*, 2870 (1970).
117. G.Costa, A.Puxeddu, E.Reisenhofer, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* 2035 (1973).
118. G.Costa, A.Puxeddu, E.Reisenhofer, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* 1519 (1972).
119. J.Hanzlik, A.Puxeddu, G.Costa, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 542 (1977).
120. E.Reisenhofer, G.Costa, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 521 (1976).
121. E.Reisenhofer, G.Costa, *Inorg.Chim.Acta*, 49, 121 (1981).
122. R.F.Hammerschmidt, R.F.Broman, *J.Electroanal.Chem.*, 99, 103 (1979).
123. G.Costa, A.Puxeddu, E.Reisenhofer, *Collect.Czech.Chem. Comm.*, 36, 1065 (1971).
124. P.Abbley, E.R.Dockal, J.Halpern, *J.Am.Chem.Soc.*, 94, 659 (1972).
125. D.Dodd, M.D.Johnson, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 521 (1971).
126. I.Y.Levitin, A.L.Sigan, M.E.Vol'pin, *J.Chem.Soc.Chem. Comm.*, 685 (1972).
127. G.S.Patterson, R.H.Holm, *Bioinorg.Chem.*, 4, 257 (1975).
128. D.F.Rohrbach, W.R.Heineman, E.Deutch, *Inorg.Chem.*, 18, 2536 (1979).
129. A.Puxeddu, G.Costa, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 2327 (1977).
130. S.E.Wenk, F.A.Schultz, *J.Electroanal.Chem.*, 101, 89 (1979).
131. C.Gosden, D.Pletcher, *J.Organometal.Chem.*, 186, 401 (1981).
132. C.Gosden, J.B.Kern, D.Pletcher, R.Rosas, *J.Electroanal. Chem.*, 117, 101 (1981).
133. T.Matsuhita, H.Komo, T.Shono, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 54, 2646 (1981).

134. A.Kapturkiewicz, *Inorg.Chim.Acta*, 53, L 77 (1981).
135. P.Pfeiffer, H.Glaser, *J.Pract.Chem.*, 153, 265 (1939).
136. I.M.Kolthoff, J.F.Coetzee, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 870 (1957).
137. C.K.Mann: "Electroanalytical Chemistry", A.J.Bard Ed.
Vol.3,s.57, Marcel Dekker, New York 1969.
138. C.Gritzner, *Inorg.Chim.Acta*, 24, 5 (1977).
139. B.Duś, *Pol.J.Chem.*, 53, 1117 (1979).
140. B.Duś, *Pol.J.Chem.*, 54, 801 (1980).
141. A.J.Gordon, R.A.Ford: "The Chemist's Companion", rozdz.4.
Wiley - Interscience Publ.New York 1972.
142. A.H.Frumkin: "Potentially nul'evovo zar'ada", rozdz.7 i 8
Nauka, Moskwa 1979.
143. O.A.Petriy, I.G.Khomchenko, A.G.Zielinskiy, *Elektrokhi-
miya*, 15, 401 (1979).
144. W.R.Fawcett, R.O.Loutfy, *Can.J.Chem.*, 51, 230 (1973).
145. W.R.Fawcett, B.M.Ikeda, J.B.Sellan, *Can.J.Chem.*, 57, 2268
(1979).
146. R.Parsons, R.Payne, *Z.Phys.Chem.*, 98, 9 (1975).
147. W.Lorentz, F.Möckel, W.Müller, *Z.Phys.Chem.*, 25, 145 (1960).
148. B.B.Damaskin, T.A.Severova, R.U.Ivanova, *Elektrokhimiya*,
12, 646 (1960).
149. M.Herbich-Jurkiewicz, *Rocz.Chem.*, 50, 515 (1976).
150. J.Lavrence, R.Parsons, *Trans.Faraday Soc.*, 64, 751 (1968).
151. M.D.Mackey, R.Peat, *J.Electroanal.Chem.*, 137, 321 (1982).
152. R.R.Salen, A.F.Sharovarnikov, *Zh.Fiz.Khim.*, 45, 964 (1971).
153. R.Payne, *J.Chem.Phys.*, 42, 3371 (1965).
154. R.Payne, *J.Electrochem.Soc.*, 113, 999 (1966).
155. A.R.Sears, F.C.Anson, *J.Electroanal.Chem.*, 47, 521 (1973).
156. W.R.Fawcett, *J.Electroanal.Chem.*, 84, 303 (1977).
157. D.S.Reid, C.A.Vincent, *J.Electroanal.Chem.*, 18, 427 (1968).
158. C.H.Springer, J.F.Coetzee, J.J.Campion, *J.Phys.Chem.*, 73,
471 (1969).

159. C.J.F.Böttcher: "Theory of Electric Polarization", Elsevier, Amsterdam 1952.
160. H.Behret, F.Schmithals, J.Bathe, Z.Phys.Chem., 96(1-3),73 (1975).
161. I.D.M.Whiffen, M.W.Thompson, Trans.Faraday Soc., 42 A, 114 (1946).
162. K.Krishaji, A.Hausingh, J.Chem.Phys., 41(3), 827 (1964).
163. A.H.Price, W.L.Brownsell, J.Chem.Phys., 74(22),4004 (1970).
164. E.A.S.Cavell, J.Chem.Soc. Faraday Trans.2, 70(1),78 (1974).
165. E.M.Kosower, H.Kanety, H.Dodiuk, G.Striker, T.Jovin, H.Boni, D.Huppert, J.Phys.Chem., 87, 2479 (1983).
166. D.Huppert, H.Kanety, E.M.Kosower, Chem.Phys.Lett., 84, 48 (1981).



B 236/84

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.236/84



7000000008869