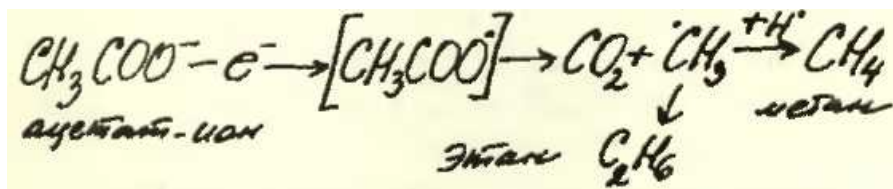


Кто есть кто на электроде

К.П. Бутин, В.В. Стрелец

Любое ли вещество можно окислить или восстановить? Практически — да, хотя не всегда это можно сделать с помощью химических реагентов. Но электрический ток позволяет добиться успеха без особых трудностей.

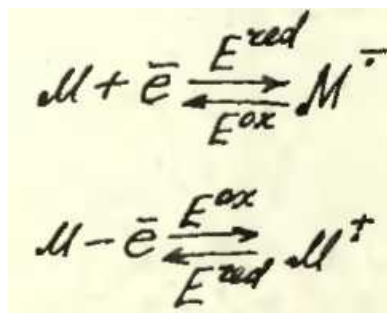
В качестве «реагента» для окислительно-восстановительных превращений (редокс-реакций) его стали применять с начала XIX века, сразу после изобретения вольтова столба. Одной из первых реакций, выполненных под действием тока, стало окислительное декарбоксилирование солей карбоновых кислот (реакция Кольбе). Например, ацетат натрия таким путем можно превратить в этан с примесью метана:



Ни один из известных в то время окислителей, даже таких серьезных, как соли хромовой кислоты, не был способен окислить ацетат. С помощью же электрического тока подобные превращения выполнялись легко и с почти количественным выходом.

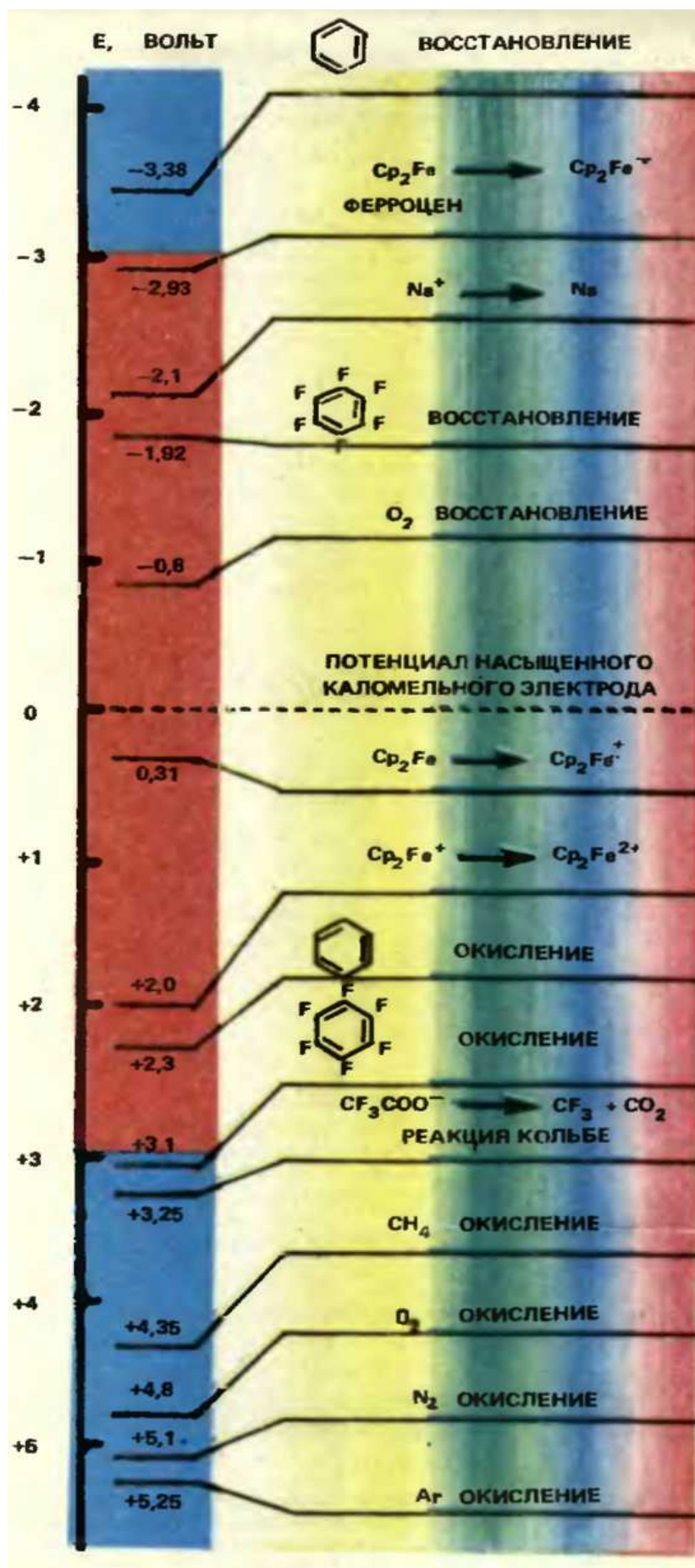
Электрохимические реакции происходят на поверхности электрода: анода при окислении и катода при восстановлении. Понятно, что в качестве анода необходимо использовать коррозионно-стойкий материал, например, платину. В качестве катодного материала лучше всего зарекомендовала себя ртуть.

Количественная мера склонности вещества вступать в редокс-реакции — его потенциалы окисления и восстановления:

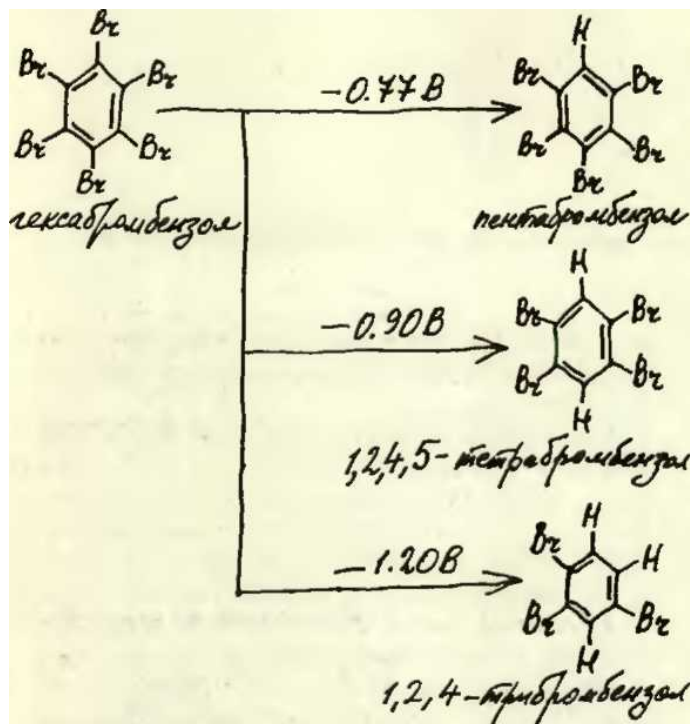


где M — нейтральная молекула, а M^- и M^+ — соответственно ее анион- и катион-радикалы.

Рис. 1. Шкала потенциалов окисления и восстановления некоторых соединений. Красным выделен диапазон, поддающийся измерению среде удобного для эксперимента растворителя — ацетонитрила. За его пределами ацетонитрил сам вступает в электродные реакции, и его приходится заменять другими жидкостями, а порой даже работать без фона



Знание потенциалов E^{red} и E^{ox} помогает окислять или восстанавливать любое соединение строго направленно. Это важно для избирательного воздействия лишь на одно вещество из смеси или селективного восстановления (окисления) только одной из электроактивных групп, входящих в состав молекулы. Например, в среде диметилформаида гексабромбензол в зависимости от потенциала катода можно с гарантией превратить в любое из приведенных ниже соединений:



и т. д. вплоть до бензола.

Значения E^{red} и E^{ox} обычно измеряют с помощью вольтамперометрических методов (полярография, циклическая вольтамперометрия...). Эти величины не абсолютны и могут быть измерены только относительно какого-либо стандартного потенциала, например, насыщенного каломельного, хлорсеребряного, водородного и других электродов, носящих название «электроды сравнения». На рис. 1 потенциалы отнесены к насыщенному водному каломельному электроду ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), который пользуется особой популярностью у экспериментаторов.

Электрохимические реакции могут быть обратимыми — останавливаться на стадии образования анион-радикалов при восстановлении или катион-радикалов при окислении. В этом случае измеряется термодинамический (Нернстовский) потенциал, который обозначают символом E^0 . Однако зачастую катион- или анион-радикалы неустойчивы и быстро претерпевают химические изменения, связанные с разрывом старых или образованием новых ковалентных связей. Тогда измеряемый на

вольтамперных кривых (рис. 2) потенциал полуволны $E_{1/2}$ (в полярографии) или потенциал пика E_p (в импульсных методах) может не соответствовать E^0 , отклоняясь в сторону больших или меньших значений. Тем не менее величины $E_{1/2}$ и E_p также в существенной мере характеризуют способность молекулы к окислению или восстановлению.

От чего зависят значения E^0 или $E_{1/2}$? Безусловно, главное — это строение молекулы. Как правило, при окислении электрон «похищается», с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), а при восстановлении захватывается низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО). ВЗМО и НСМО называются граничными орбиталями, они же редокс-орбитали, которые и определяют «химическое лицо» молекулы. Если энергетический уровень НСМО высок, то молекула трудно восстанавливается. Если же уровень ВЗМО расположен низко, то молекула трудно окисляется. Этим и определяется поведение молекулы на электроде или при столкновении с другими молекулами.

Другой фактор, влияющий на E^{red} и E^{ox} — сольватация или комплексообразование исходных молекул и продуктов их превращений, в частности, ион-радикалов. Причина та же: и то и другое влияет на положение уровней ВЗМО и НСМО. Если «химическое лицо» молекулы (ВЗМО и НСМО) определяет ее структура, то комплексообразование и сольватация выступают в роли своеобразной косметики, которая порой может изменить «лицо» (величины E^{red} и E^{ox}) до полной неузнаваемости.

Кроме того, на их значения могут влиять предшествующие и последующие за электронным переносом химические реакции исходной молекулы или ион-радикалов. Например, если молекула в предшествующей электронному переносу стадии способна присоединять протон (сыграть роль основания), то в кислых растворах ее E^{red} и E^{ox} будут значительно сдвинуты в область положительных (анодных) потенциалов. Напротив, последующий (после электронного переноса) быстрый необратимый распад ион-радикалов сдвигает E^{ox} в отрицательную (катодную), а E^{red} в положительную область по сравнению со значениями потенциалов, которые наблюдались бы в отсутствие такой реакции. Влияние последующей реакции на E^{red} и E^{ox} отчасти напоминает ситуацию с перегонкой растворителя в вакууме: перманентно удаляя пары растворителя вакуумным насосом из перегонной колбы и понижая тем самым давление, удается перегнать растворитель при существенно более низкой температуре, чем температура его кипения. Сверхбыстрая последующая химическая

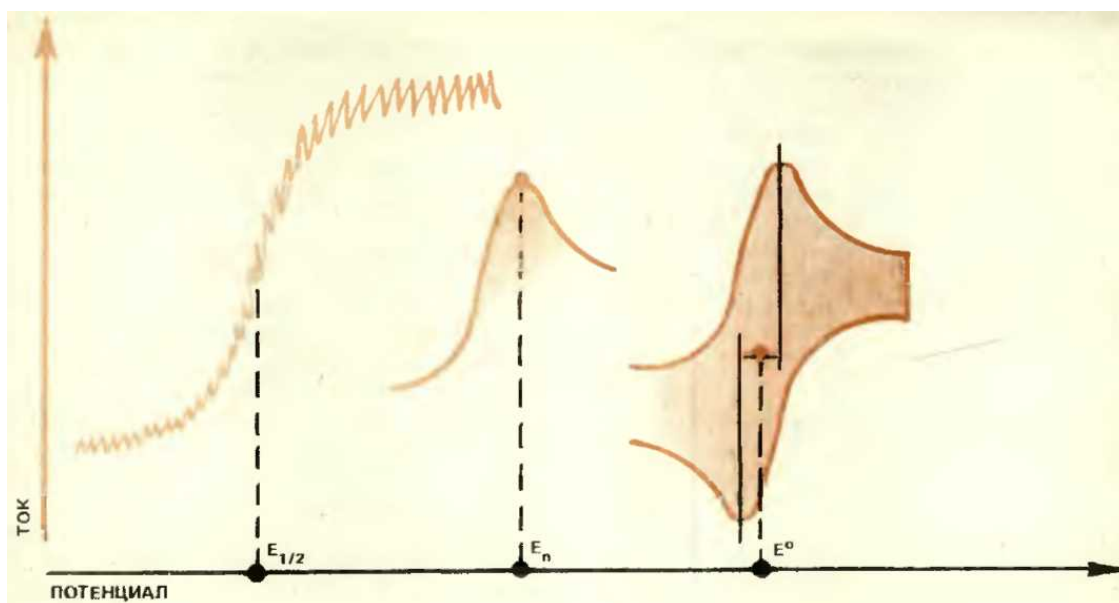
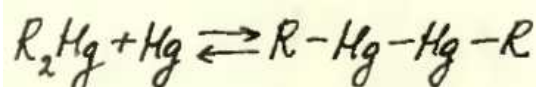


Рис. 2. Потенциал электрода, меняющийся в зависимости от метода его измерения, а также от природы изучаемого вещества. Полностью обратимый процесс позволяет определить E° — термодинамический, Нернстовский потенциал. Для этого применяется метод циклической вольтамперометрии.

Если восстановление (окисление) сопровождается быстрой химической реакцией первоначально образующегося ион-радикала, то измеряется лишь $E_{1/2}$ (потенциал полуволны, полярография) или сходная по природе величина E_n (потенциал пика, импульсные методы)

реакция, наоборот, может приводить к катодному сдвигу E^{red} и анодному сдвигу E^{ox} .

Наконец, в ряде случаев огромное влияние на E^{ox} и E^{red} оказывает взаимодействие исследуемого вещества с материалом электрода. Это может быть связано с «заурядной» физической адсорбцией вещества, однако, особенно велик эффект в случае химического взаимодействия с материалом электрода. Так, на ртутном катоде ртутьорганические соединения R_2Hg (R — органический радикал) нередко образуют «органические каломели»



Измеряемый потенциал восстановления в этом случае будет отражать редокс-свойства не R_2Hg , а R_2Hg_2 .

Учитывая сказанное, подчеркнем, что к измерению потенциалов восстановления и окисления необходимо подходить ответственно и по возможности исключать побочные явления, которые их искажают. Только в этом случае измеренные значения будут действительно отражать «химическое лицо» молекулы.

Иллюстрацией достижимых пределов могущества электродов служит рис. 1. Интервал ныне доступных потенциалов составляет примерно 9 вольт. Однако его

границы достижимы лишь при соответствующих ухищрениях. В «обыденной» жизни интервал не так уж широк, даже в ацетонитриле, наиболее удобном и часто используемом растворителе: он охватывает область от $-2,8$ до $+3,1$ В, на рисунке выделен цветом. Чтобы добраться до более отрицательных или более положительных потенциалов, приходится избавляться и от этой недостаточно инертной жидкости и даже, в отдельных случаях, от фонового электролита, который обычно добавляют в раствор, чтобы обеспечить ему достаточную электропроводность. В области сильно отрицательных потенциалов хорошо зарекомендовали себя в качестве растворителей простые эфиры, в частности, тетрагидрофуран. Именно в его среде, при очень низкой температуре, в 1988 г. был достигнут «мировой рекорд» в катодной области — потенциал восстановления бензола в анион-радикал ($-3,38$ В).

Для измерений в области высоких положительных потенциалов приходится переходить к растворителям, обладающим низкой нуклеофильностью, например, жидкому диоксиду серы, который практически не реагирует с катион-радикалами.

Кроме того, большие возможности открываются при использовании электродов нового поколения — ультрамикродатодов, каждый из которых представляет собой просто торец платиновой проволоки диаметром $0,1$ — 50 мкм, запаянной в стеклянный капилляр. Они позволяют измерять потенциал восстановления или окисления без фонового электролита. Используя ультрамикродатоды, удалось измерить величины E^{ox} таких трудно окисляющихся молекул, как метан, кислород, азот и даже аргон («мировой рекорд» 1987 г. в анодной области: $+5,25$ В).

И все же есть молекулы, которые пока не удалось окислить или восстановить с помощью электрического тока. Что до восстановления, то к их числу относятся ароматические соединения с электронодонорными заместителями: толуол, анизол, анилин, а также молекулярный азот, исключительно безразличный к атаке электрона. В анодной области не измерены потенциалы окисления лишь самых легких из благородных газов — гелия и неона.

Если «Книга рекордов Гиннеса» заведет в своем составе раздел, посвященный электрохимии, то в нем еще возможны дополнения и уточнения.

(Химия и жизнь)