

УДК 543.253 : 547.52/53

ПОЛЯРОГРАФИЯ БЕНЗОИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С. И. Жданов

В обзоре подведен итог результатам исследования восстановления и окисления в протогенных, аprotонных и сильно кислых растворах бензоидных полиядерных ароматических углеводородов, в молекулах которых электрохимически активных заместителей нет.

Отмечены особенности адсорбции ароматических углеводородов на ртути и некоторых других металлах. Библиография — 167 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1390
II. Механизм восстановления	1391
III. Восстановление в сильно кислой среде	1404
IV. Механизм окисления	1405
V. Корреляции величин потенциалов полуволн	1408
VI. Особенности адсорбции бензоидных ароматических углеводородов	1416

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие проблемы ароматичности^{1,2}, во многом обусловленное огромными успехами в области квантовой химии, привело к появлению большого числа работ по изучению полярографических свойств ароматических соединений. Это объясняется в первую очередь тем, что полярографический метод является весьма удобным методом исследования механизма электродных процессов и может быть успешно использован для проверки выводов теории путем корреляции полярографических потенциалов полуволн ($E_{1/2}$) восстановления и окисления с энергетическими параметрами молекул, полученными квантохимическими расчетами. В настоящее время целесообразно систематизировать эту обширную литературу, которая содержит ценную информацию, представляющую интерес для большого круга химиков. В обзорах, посвященных полярографии органических соединений, этот цикл работ, конечно, освещался, но неполно³⁻⁸. Наиболее удачным обзором именно этого цикла работ является статья Пивера⁹, опубликованная в малодоступном для советского читателя издании, но и в ней ряд вопросов не рассмотрен.

Настоящий обзор в какой-то мере восполняет этот пробел. В него включены работы по полярографии только бензоидных ароматических углеводородов, не содержащих электрохимически активных заместителей, а также по полярографии непредельных соединений, но лишь в такой мере, в какой это необходимо для понимания рассматриваемых явлений. Обзор работ по полярографии небензоидных ароматических углеводородов опубликован отдельно¹⁰.

II. МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Восстановление ненасыщенных и ароматических углеводородов на капельном ртутном электроде изучается, как правило, на фоне солей тетраалкиламмония, чаще всего на фоне $(C_4H_9)_4NI$, так как в растворах этих солей доступны исследованию процессы, протекающие при наиболее отрицательных потенциалах. Вторым электродом обычно является слой ртути, контактирующий с исследуемым раствором; потенциал второго электрода измеряется относительно водного насыщенного каломельного электрода. При сопоставлении величин $E_{1/2}$, учитывая межфазный потенциал на границе водного раствора KCl с неводным раствором $(C_4H_9)_4NI$ не требуется.

Для установления механизма электродных процессов и в особенностях для получения полярографических характеристик ($E_{1/2}$), которые можно коррелировать с энергетическими параметрами молекул, очень важны исследования в растворителях с пониженной протонной активностью («доступностью»). Именно в так называемых аprotонных растворителях были выявлены стадии обратимого переноса электрона с образованием достаточно стабильных анион-радикалов углеводородов, практически не осложненные последующими необратимыми реакциями протонизации, димеризации или диспропорционирования. Такое поведение находится в полном соответствии с общими эмпирическими правилами, сформулированными Штакельбергом^{11, 12} (см. также³) на основе обширного экспериментального материала:

1. Стадия переноса электрона обратима, если исходное вещество и продукт не различаются существенно по своей геометрической структуре.

2. Стадия необратима, если она сопровождается образованием прочных σ -связей, например связей C—H (протонизация) или C—C (димеризация).

3. Стадия необратима, если она сопровождается разрывом прочной σ -связи, например, связи C—Hal в галондопроизводных, O—O в перекисях, N—O в гидроксиламинах.

4. Стадия обратима, если она сопровождается присоединением протона к гетероатому с образованием связей N—H или O—H, так как эти связи кинетически лабильны.

Применение аprotонных растворителей в практике полярографии органических соединений началось с работ Вавзонека и сотр.^{13–16}. Вавзонек впервые использовал диоксано-водный (3:1) смешанный растворитель^{13–15}, а затем ацетонитрил, диметилформамид,^{16, 17} и тетраметилмочевину¹⁸.

Не строго аprotонные растворители применяли и во многих других работах: 75%-ный диоксан^{18–31}, 85%-ный диоксан^{35, 36}, 96%-ный диоксан^{23, 25–27, 37}, 75%-ный этанол^{38, 39}, монометиловый эфир этиленгликоля (целлозоль-В)^{39–41}, 50%-ный изопропиловый спирт⁴², смесь тетрагидрофурана с водой (3:1)⁴³ и этилендиамин⁴⁴. Помимо Вавзонека, чисто аprotонные растворители использовали и другие авторы: диметилформамид (ДМФА)^{45–60}, ацетонитрил^{61, 62} и тетрагидрофуран⁶³. Чисто диоксановые растворы пока в полярографии применения не нашли вследствие очень низкой электропроводности. Чаще всего используется ДМФА. К нему близка по полярографическим свойствам тетраметилмочевина, но этот растворитель широкого распространения не получил.

Несложные ненасыщенные и ароматические соединения восстанавливаются на капельном ртутном катоде в области высоких катодных потенциалов. Соединения, содержащие в молекуле одиночную неакти-

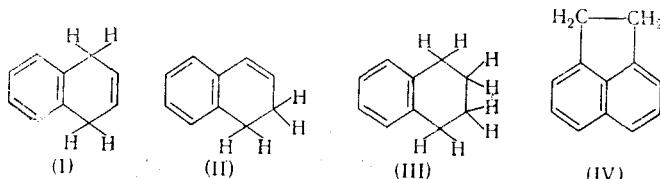
вированную кратную связь¹³ или бензольное кольцо¹⁴, вообще не восстановляются на капельном ртутном катоде в доступном измерению интервале потенциалов. Алифатические непредельные соединения с сопряженными связями в 75%-ном диоксане подвергаются двухэлектронному восстановлению²⁰. Для аллена ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) $E_{1/2}=-2,33 \text{ в}$, для бутадиена ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) $E_{1/2}=-2,63 \text{ в}$ и т. д.

Винилацетилен ($\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$) дает две двухэлектронные волны с $E_{\nu_2} = -2,44$ и $-2,62$ в. Первая волна отвечает восстановлению тройной связи до двойной, а вторая — восстановлению образующегося бутадиена. Следовательно, восстановление непредельных соединений заключается в гидрировании кратных связей. Восстановление завершается, когда в соединении остается одна или несколько несопряженных и неактивированных кратных связей.

Точно так же идет восстановление соединений с кратными связями, активированными сопряжением с фенильными кольцами^{13,20}. В этих соединениях электрохимическому гидрированию подвергаются кратные связи, тогда как фенильные кольца не атакуются. Восстановление заканчивается, когда в соединении не остается кратных связей, сопряженных с другими кратными связями или с фенильными кольцами.

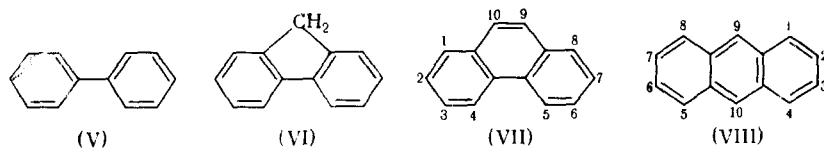
Усиление сопряжения облегчает восстановление: в ряду стирол ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1,1-дифенилэтилен ($\text{Ph}_2=\text{C}=\text{CH}_2$), стильбен ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$), трифенилэтилен ($\text{Ph}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{Ph}$) и тетрафенилэтилен ($\text{Ph}_2=\text{C}=\text{C}=\text{Ph}_2$), $E_{1/2}$ становится менее отрицательным. Двойная связь более активирована и потому легче восстанавливается, когда две фенильные группы расположены симметрично относительно двойной связи (стильбен), чем когда они расположены несимметрично (1,1-дифенилэтилен). Стирол восстанавливается легче, чем β -метилстирол ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), причем эффект метильной группы значителен ($\Delta E_{1/2} \approx 200 \text{ мв}$). 1,4-Дифенилбутадиен ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$) дает только одну волну двухэлектронного восстановления. Следовательно, это соединение атакуется в 1,4-положение, и в молекуле продукта сохраняется одна из двойных связей в середине углеродной цепи, не сопряженная ни с одним из двух фенильных колец. Фенилацетилен ($\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$) и дифенилацетилен ($\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$) имеют более отрицательные $E_{1/2}$, чем стирол и стильбен, и потому сразу подвергаются четырехэлектронному восстановлению с образованием этилбензола и дифенила соответственно.

Аналогичная картина наблюдается и при восстановлении ароматических углеводородов¹⁴. В молекуле нафталина гидрируется только одна двойная (точнее ароматическая) связь. Отсюда следует, что продуктом восстановления является 1,5-дигидронафталин (I), в молекуле которого двойная связь не сопряжена с фенильным ядром. 1,2-дигидронафталин (II) восстанавливается в тетралин (III), не обладающий электрохимической активностью:



Аценафтен (IV) восстанавливается так же, как нафталин: он образует только одну двухэлектронную волну. Дифенил (V) и флуорен (VI)

гидрируются в 1,4-положение.

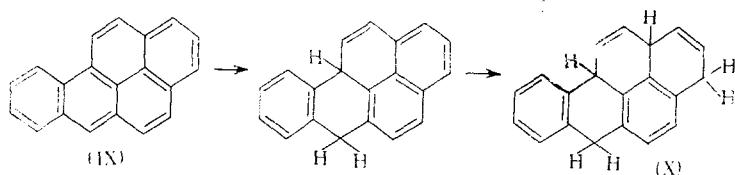


В молекулах продуктов двухэлектронного восстановления остаются только изолированные двойные связи и фенильное ядро.

Фенантрен (VII) дает две двухэлектронные волны, причем $E_{1/2}$ второй волны близок к $E_{1/2}$ 9,10-дигидрофенантрена, а также дифенила и флуорена. На этом основании первая волна фенантрена приписана восстановлению двойной связи в 9,10 положении, вторая — восстановлению, подобному восстановлению дифенила и флуорена.

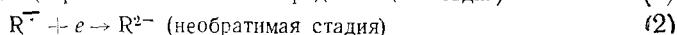
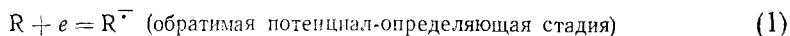
Антрацен (VIII) дает одну двухэлектронную волну, откуда следует, что для него характерно гидрирование по положениям 9 и 10 с изолированием двух фенильных ядер.

Другие исследованные Вавзонеком полиядерные ароматические углеводороды (хризен, пирен, 1,2-бензантрацен, 1,2,5,6-дibenзантрацен и 3,4-бензпирен) дают многоволновые полярограммы с характерным быстрым расщеплением молекулы на изолированные двойные связи и фенильные ядра. Так, из 10 ароматических связей 3,4-бензпирена (IX)



восстанавливаются только две связи с образованием соединения (X), в молекуле которого имеются два изолированных фенильных ядра и две изолированные связи.

Величины $E_{1/2}$ волн восстановления непредельных и ароматических соединений не зависят от pH (при $\text{pH} > 7$). Наклон прямой в координатах $\lg i/(i_d - i)$, E составляет 0,06—0,07 в, т. е. как бы соответствует теоретическому наклону (0,059 в) для обратимой потенциал-определяющей одноэлектронной реакции. На этом основании Вавзонек предложил следующий механизм восстановления¹³:



Второй возможный механизм:



в этой работе также рассмотрен, но не принят на том основании, что $E_{1/2}$ должен был бы зависеть от pH, что противоречит эксперименту.

Однако последующие исследования показали, что большинство соединений все же восстанавливается по второму механизму.

Значительный прогресс в исследовании механизма восстановления ароматических и ненасыщенных соединений был достигнут применением квантовохимических расчетов к полярографическим данным. Начало этих работ было положено небольшой заметкой Маккола⁶⁴. Развивая идею Хюккеля о существовании связи между энергией низшей вакантной π -электронной молекулярной орбитали, на которую молекула может принять один или два электрона, и легкостью присоединения щелочных металлов к ароматическим соединениям, Макколл подметил связь между потенциалом восстановления ароматического соединения и энергией низшей вакантной молекулярной орбитали (МО).

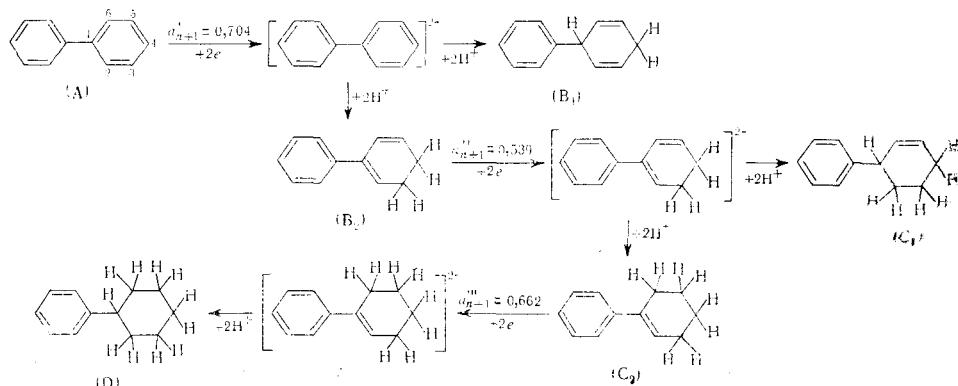
Из последующих работ наиболее известны работы Хойтинка. В первом сообщении²² было выведено соотношение между $E_{1/2}$ и энергией низшей МО:

$$E_{1/2} = a_{n+1}\beta - 1,05 \quad (7)$$

(где a_{n+1} — коэффициент, характеризующий энергию низшей вакантной МО, β — обменный или резонансный интеграл, а 1,05 — это $E_{1/2}$ первой волны трифенилметила, взятого за стандарт), а также высказал соображения, позволяющие на основе этих же данных предсказывать направление процесса. Так как $\beta < 0$ ($\beta \approx -2,27 \pm 0,07$ эв²²), то $E_{1/2}$ тем более отрицателен, чем больше a_{n+1} .

Уравнение (7) полезно прежде всего потому, что с его помощью можно вычислять $E_{1/2}$ исходного вещества и предполагаемых продуктов двухэлектронного восстановления. Если продукт имеет более отрицательный $E_{1/2}$, чем исходное вещество, то на полярограмме возникнут две двухэлектронные волны; если менее отрицательный, то возникает одна четырехэлектронная волна. Следовательно, если a_{n+1} исходного вещества больше, чем a_{n+1} продукта, то должно происходить сразу четырехэлектронное восстановление ($n=4$).

Расчет позволяет сделать предположения и о структуре продукта. Если принять механизм восстановления по Вавзонеку¹³ (реакции 1—3), то структура продукта (промежуточного или конечного) будет определяться распределением π -электронов по всем углеродным атомам скелета молекулярного двухзарядного аниона R^{2-} и анион-радикала $R\dot{H}^-$; так как протонизация их (реакция 3) будет наиболее вероятной по тому углеродному атому, на котором отрицательный заряд максимальен⁶⁴. Хойтинг утверждает²², что рассмотрение другого механизма (реакции 1,4—6) приводит к тем же результатам. Например, при восстановлении дифенила:



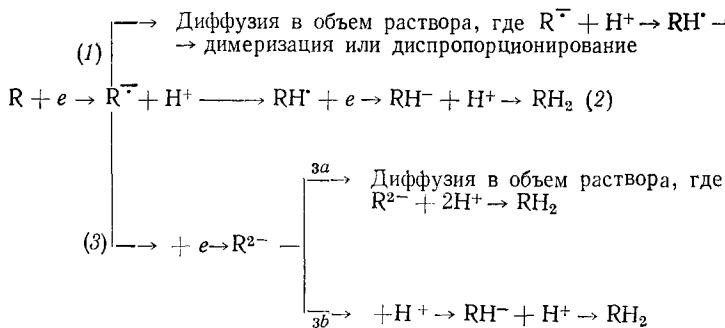
Расчет показывает, что $a'_{n+1} > a''_{n+1}$ и $a'_{n+1} > a'''_{n+1}$. Поэтому все три вещества, т. е. А, В₂ и С₂, должны образовать единую волну восстановления. Далее, согласно расчету, в анионе АН⁻, получающемся в результате присоединения первого протона к дианиону А²⁻, π-электронная плотность на углеродных атомах в положениях 1, 3 и 5 одинакова. Так как положения 3 и 5 идентичны, то дифенил (А) на одну треть должен восстанавливаться в В₁ и на две трети в В₂. Из этих двух продуктов только В₂ может восстанавливаться дальше, так как в В₁ остаются лишь изолированные двойные связи. Поэтому число электронов на второй стадии восстановления в пересчете на дифенил составит $n_2 = n_1 2/3 = 1 1/3$. Промежуточный продукт В₂ по той же причине наполовину восстанавливается в продукт С₁, уже не проявляющий полярографической активности, наполовину в С₂, восстанавливающийся в полярографически неактивный продукт D. Число электронов на третьей стадии $n_3 = n_2 1/3 = 2/3$, а суммарная волна должна отвечать переносу $n_{общ} = n_1 + n_2 + n_3 = 2 + 1 1/3 + 2/3 = 4$ электронов. При этом должна образовываться смесь продуктов, состоящая из равных количеств В₁, С₁ и D.

Подобное рассмотрение было проведено для 12 ароматических углеводородов, причем для величин $E_{1/2}$, получено очень хорошее соответствие экспериментальным значениям¹⁴, если к тому же учесть приближенность метода расчета величин a_{n+1} и вывода уравнения (7).

Аналогичный подход был использован при рассмотрении восстановления дифенилполиенов³⁷ общей формулы Ph—(CH=CH)_m—Ph ($m=2-6$). Для всех изученных соединений $a'_{n+1} < a''_{n+1} < a'''_{n+1}$ и т. д. Поэтому дифенилполиены дают раздельные волны восстановления отдельных двойных связей.

Применение механизма Вавзонека привело Шопарджана и Хельброннера⁶⁵ к выводу о различном механизме восстановления альтернативных (например, нафталин) и неальтернативных (например, азулен) ароматических углеводородов. По мнению Шопарджана и Хельброннера, альтернативные углеводороды всегда дают двухэлектронные волны, а неальтернативные могут давать и одноэлектронные и двухэлектронные волны. Хойтинг и сотр.²⁵ подвергли критике эту точку зрения и показали, что в апротонной среде альтернативные и неальтернативные углеводороды образуют первую одноэлектронную волну. При добавлении даже слабых доноров протонов (вода) эта волна в большинстве случаев становится двухэлектронной. Однако первая волна азулена и в этих условиях остается одноэлектронной по причине, которая будет рассмотрена ниже.

На основании этих экспериментальных данных был предложен следующий общий механизм:



В отличие от механизма Лейтинена и Вавзонека, принимается, что $E_{1/2}$ присоединения первого электрона менее отрицателен, чем $E_{1/2}$ присоединения второго электрона (путь 3). С другой стороны, $E_{1/2} RH'$ всегда менее отрицателен, чем $E_{1/2}$, так как для него a_{n+1} меньше, чем для исходной молекулы R. Поэтому в отсутствие доноров протонов или при слишком медленном протонировании анион-радикала R^- (путь 1) при потенциалах первой волны происходит присоединение только одного электрона; образующиеся анион-радикалы диффундируют в объем раствора, где они медленно протонируются и либо димеризуются, либо диспропорционируют. При более отрицательных потенциалах присоединяется второй электрон (путь 3), и дианион протонируется. Часто вторая волна соответствует переносу более чем одного электрона. Это означает, что R^{2-} имеет более высокое сродство к протону и успевает протонироваться в непосредственной близости от электрода. Если новая молекула RH_2 может восстанавливаться дальше, то этот процесс и повышает вторую волну. Электронное сродство R^- ниже, чем у RH_2 в случае, например, перилена, коронена, флуорантена, азуленов и декациклона.

Если скорость протонизации радикал-аниона R^- выше скорости диффузии R^- , то образующиеся вблизи электрода радикалы RH' присоединяют второй электрон, первая волна повышается, а волна восстановления R^- при более отрицательных потенциалах исчезает. Конечно, при этих потенциалах путь 3 все равно может осуществляться, так как увеличение катодного потенциала в конечном счете делает путь 3 более быстрым, чем путь 2.

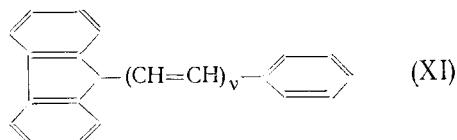
В опытах с добавками слабых доноров протонов осуществлялся и промежуточный случай, когда скорости диффузии и протонизации R^- соизмеримы. В результате протекания восстановления одновременно по путям 1 и 2 первая волна приобретает промежуточную высоту ($2 > n > 1$).

С целью дальнейшего уточнения механизма подробно рассмотрено влияние содержания доноров протонов и концентрации деполяризатора на форму волн и величины $E_{1/2}$ ²⁵. Приближенным способом с помощью уравнения Нернста и уравнений материального баланса были выведены уравнения волны и $E_{1/2}$, которые сопоставлялись с экспериментом. Очевидно, что этот вывод приемлем, если перенос и первого, и второго электронов протекает обратимо. Было показано²⁶, что уравнением Нернста можно пользоваться, если скорости переноса электрона в обоих направлениях заметно превышают скорости диффузии и присоединения протонов к анионам.

Анализ свойств волн углеводородов в присутствии слабых доноров протонов даже приближенным методом позволил получить соотношения, по крайней мере качественно соответствующие эксперименту. Тем самым новый механизм получил существенное подтверждение.

В следующей работе²⁶ Хойтинк распространял измерения на 1-фенил-*p*-бифенилениполиены, 1-фенил-*p*-(2,3-бензо)-бифенилениполиены и дифенилениполиены в 75- и 96%-ном диоксане. В 96%-ном диоксане изученные соединения давали полярограммы либо с двумя одноэлектронными, либо с одной двухэлектронной волной. Было показано, что в первом случае восстановление протекает по механизму Хойтинка²⁵. Во втором случае возможны два механизма: механизм Хойтинка (высокое сродство R^- протону, приводящее к быстрой протонизации R^- и немедленному восстановлению RH') и механизм Лейтинена и Вавзонека (сродство к электрону у R^- выше, чем у R). Хойтинку удалось показать, что

здесь восстановление (двухэлектронное) протекает по механизму Лейтинена и Вавзонека. Он подметил следующую закономерность: $E_{1/2}$ обеих волн 1-фенил-*p*-бифениленполиенов (XI):



становятся менее отрицательными по мере удлинения полиеновой цепи (при увеличении v), но так, что разность $E_{1/2}$ уменьшается. При $v=6$ $E_{1/2}$ обеих волн совпадают. Анализ свойств волн с помощью метода, близкого к только что изложенному, показал, что в случае веществ, дающих в 96%-ном диоксане двухэлектронные волны, восстановление протекает по механизму Лейтинена и Вавзонека.

Эти данные показывают, что при электрохимическом восстановлении углеводородов происходит непосредственный перенос электронов на восстанавливающуюся молекулу с образованием радикальных и молекулярных карбанионов. Эти анионы нестабильны в отношении прогонизации, однако можно было ожидать, что в аprotонных средах они окажутся достаточно устойчивыми. Некоторые соединения даже в 96%-ном диоксане, т. е. в не строго аprotонной среде, образуют на полярограммах по две одноэлектронных волны. Очевидно, анион-радикалы даже в этих условиях достаточно стабильны. Представляло определенный интерес прямое наблюдение образования анион-радикалов и исследование их свойств. Эта задача решалась двумя путями: электролизом в ацетонитриле или ДМФА⁶⁶ и реакцией со щелочными металлами в диметоксистане или в тетрагидрофуране^{66, 67}.

В ацетонитриле и ДМФА ряд изученных соединений образует одноволновые полярограммы ($n=2$ для стирола, трифенилэтилена и тетрафенилэтинена), тогда как стильбен, антрацен и 9-анизилиденфлуорен дают две волны неравной высоты¹⁶: первая волна заметно выше второй, причем при добавлении воды или бензойной кислоты (в меньшей концентрации) первая волна увеличивается до тех пор, пока не станет единственной.

Электролиз растворов в ацетонитриле или ДМФА на большом стационарном ртутном катоде во всех случаях приводит к интенсивной окраске раствора, характерной для растворов анион-радикалов. Среди продуктов электролиза стильбена в ДМФА найден 1,2,3,4-тетрафенилбутан, который получается, очевидно, в результате димеризации анион-радикалов. Другим доказательством существования стабильных анион-радикалов явилось выделение дикарбоновых кислот из продуктов электролиза стильбена в присутствии углекислого газа.

При реакции металлического натрия с ароматическим углеводородом в диметоксистане или тетрагидрофуране получается солеобразное соединение натрия с углеводородом, в котором анионную часть составляет углеводород. Эти соединения хорошо растворимы в диметоксистане и в тетрагидрофуране и диссоциируют полностью или частично (в случае динатриевого соединения).

В работах^{66, 67} было использовано то обстоятельство, что раствором натрийдифенила можно титровать растворы других углеводородов, которые обладают большим сродством к электрону, чем дифенил. Если при этом измерять потенциал индикаторного электрода, то можно определить нормальные потенциалы углеводородов (относительно потенциала дифенила). Если потенциал переноса второго электрона достаточ-

но высок, то титрованием можно получить и анион-радикал, и дианион. Эпсил показал, что получающиеся таким образом значения нормальных потенциалов близки к величинам полярографических $E_{1/2}$, причем разность $E_{1/2}$ первой и второй стадий составляет 0,4—0,6 в. Были измерены спектры поглощения анион-радикалов ароматических углеводородов⁶⁸ и было показано^{69,70}, что эти спектры поддаются интерпретации с помощью методов квантовой химии.

Точно так же исследованы⁷¹ свойства анион-радикалов 1, *n*-дифенилполиенов и тетрафенилкумулена, т. е. соединений типа $\text{Ph}_2=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{Ph}_2$ (тетрафенилбутатриен). Замечено, что разность нормальных потенциалов первой и второй одноэлектронных стадий (а значит, и $\Delta E_{1/2}$) в случае этих соединений значительно меньше (~0,20 в), чем у ароматических углеводородов (0,4—0,6 в). Кумулены восстанавливаются гораздо легче, чем полиены, так как сопряжение в них более сильное. Полярографическое исследование тетрафенилбутатриена в ДМФА и в водно-диоксановых растворах^{53—55} подтвердило эти данные. Промежуточными продуктами являются тетрафенилбутадиен и тетрафенил-бутилен-1, в которых двойные связи находятся в сопряжении с фенильными группами и восстанавливаются дальше. Конечными продуктами являются тетрафенилбутен-2 (с изолированной двойной связью) и тетрафенилбутан.

Спектры анион-радикалов, с одной стороны, и дианионов, с другой⁷¹, имеют характерные полосы поглощения, причем все полосы смещаются в сторону более длинных волн по мере удлинения сопряженной системы двойных связей (от стильбена к дифенилдодекагексаену). Реакции анион-радикалов с ароматическими углеводородами, имеющими менее отрицательный потенциал полуволны, исследованы также методом ЭПР спектроскопии⁶⁰.

В своих рассуждениях Хойтник и сотр. предполагали, что перенос электронов к молекуле углеводорода и углеводородному анион-радикалу протекает обратимо, причем обратимость доказывалась методами классической полярографии (форма волны). Более строгое доказательство может быть получено методом переменнотоковой полярографии, в которой обратимые процессы характеризуются пиками фарадеевского тока, обладающими определенными свойствами^{72—74}. Хойтник и сотр. исследовали восстановление ароматических углеводородов и дифенилполиенов в ДМФА методом переменнотоковой полярографии и получили следующие результаты^{47,48,51,57,75}.

На переменнотоковых полярограммах растворов дибифениленэтилена (рис. 1) и дибифениленбутадиена имеется два пика фарадеевского тока, соответствующие двум волнам на классических полярограммах; на переменнотоковых полярограммах ароматических углеводородов (тетрацен, перилен, флуорантен, антрацен, коронен, пирен, 1,2-бензпирен, нафталин) второй пик всегда ниже первого (рис. 2)⁴⁷. Судя по частотной зависимости i_f для обоих пиков дибифениленэтилена и дибифениленбутадиена, оба электрона переносятся обратимо. Второй электрон при восстановлении ароматических углеводородов переносится необратимо. Предполагается, что причиной необратимости переноса второго электрона в случае ароматических углеводородов является протонизация R^{2-} , которая, благодаря высокому сродству R^{2-} к протону, протекает быстро даже в ДМФА.

Первая стадия восстановления 1, *n*-дифенилполиенов в ДМФА также обратима⁴⁸. Однако на классических полярограммах первая волна заметно выше второй (за исключением стильбена, полярограмма которого состоит из двух волн одинаковой высоты), причем при переходе к

высшим 1, *n*-дифенилполиенам наблюдается тенденция к дальнейшему повышению первой волны за счет второй. Вторые пики на переменнотоковых полярограммах всех 1, *n*-дифенилполиенов с ростом частоты переменного напряжения снижаются, что говорит о необратимости второй стадии восстановления (в связи с протонизацией R^{2-}). Повышение

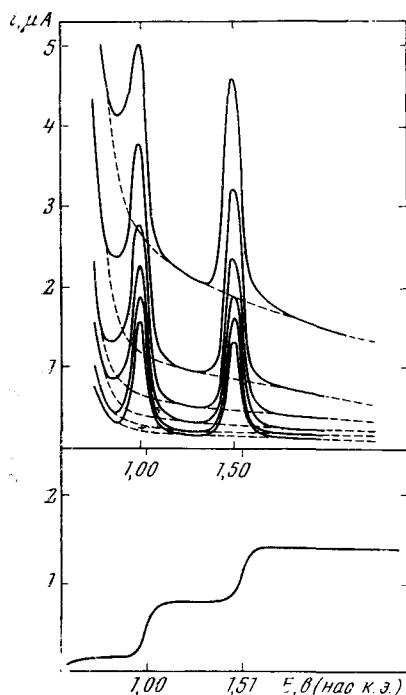


Рис. 1

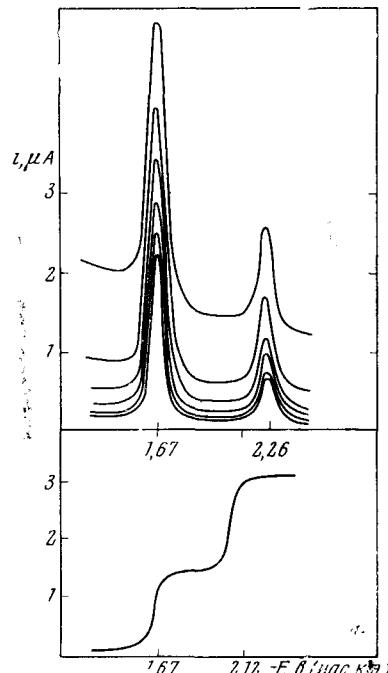


Рис. 2

Рис. 1. Переменнотоковые и классические полярограммы дибифениленэтена в диметилформамиде. Частота (от нижней кривой к верхней): 32,1; 43,1; 62,5; 94,0; 174 и 392 гц (по данным⁴⁷)

Рис. 2. Аналогичные данные для перилена в диметилформамиде

первой волны за счет второй связывается с протонизацией анион-радикалов R^{2-} , причем средство R^{2-} к протону растет при увеличении числа двойных связей в 1, *n*-дифенилполиенах. Однако, исходя из этих опытов, нельзя однозначно указать причину необратимости второй стадии восстановления, так как она может быть обусловлена также медленным переносом второго электрона к анион-радикалу R^{2-} . Отмечалось⁵¹, что на кинетику этой стадии может влиять строение двойного электрического слоя.

Методом циклической вольтамперометрии с платиновым⁷⁶ или висящим капельным ртутным электродом⁷⁷ позднее было подтверждено, что первая стадия восстановления полиядерных ароматических углеводородов (перилен, пирен, тетрацен и некоторые другие) в аprotонной среде обратима, а вторая — частично или полностью необратима: на анодной ветви циклической вольтамперограммы виден хорошо выраженный пик окисления анион-радикала, тогда как пик окисления дианиона либо очень мал, либо совсем отсутствует (рис. 3).

Весьма интересен вопрос о принципиальной возможности электрохимического получения трехзарядных анион-радикалов ароматических углеводородов путем присоединения трех электронов. Сообщалось⁷⁸, что при электролизе тетрацена в ацетонитриле при $-2,5 \text{ в}$ получаются radicalные частицы, сигнал ЭПР от которых отличается от сигнала ЭПР однозарядного анион-радикала тетрацена. Методом переменнотоковой полярографии Хойтинг показал⁵⁷, что в действительности в этих опытах получался однозарядный анион-радикал дигидротетрацена. На переменнотоковой полярограмме тетрацена имеются два пика фарадеевского тока, соответствующих первой и третьей волнам на классической полярограмме тетрацена. Это значит, что вторая стадия восстановления тетрацена необратима вследствие быстрой протонизации R^{2-} с образованием дигидротетрацена, в молекуле которого остается нафталиновая ароматическая система. Третья волна на классической полярограмме и второй пик на переменнотоковой полярограмме соответствуют поэтому переносу единственного электрона на молекулу дигидротетрацена с образованием анион-радикала. Это не означает, конечно, что образование трехзарядных анион-радикалов исключается вообще, но вероятность их получения мала по причине чрезвычайно высокого их сродства к протону.

Мы видим, что применение методов квантовой химии позволяет предвидеть направление процесса восстановления сложных ароматических и непредельных соединений. Однако на практике не всегда осуществляется наиболее вероятный путь. Так, например, согласно теории, дифенил должен подвергаться четырехэлектронному восстановлению в одну волну с образованием смеси трех веществ²², тогда как, по экспериментальным данным¹⁴, он дает только одну двухэлектронную волну.

Для объяснения этих расхождений Хойтинг привлек представление о влиянии электрического поля двойного слоя на электроде или противоионов в растворе (в первую очередь протонов) на распределение электронной плотности в двухзарядных углеводородных анионах, определяющее природу продукта на первой стадии восстановления^{79, 80}. Этой точки зрения в отечественной литературе в особенности придерживается Безугольский^{81–83}.

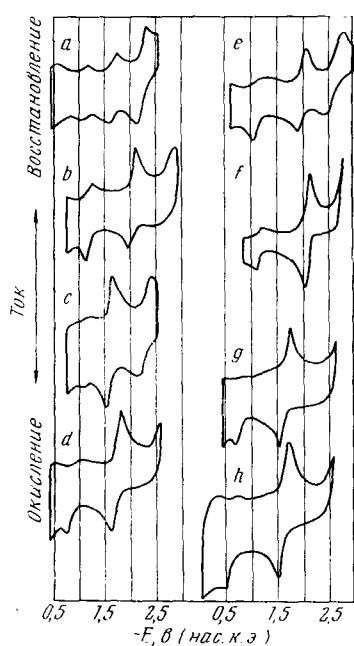


Рис. 3. Циклические полярограммы в $0,1 \text{ M} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{-NClO}_4$ в диметилформамиде на стационарном платиновом электроде для двухэлектронного восстановления: *a* — periлен; *b* — пирена; *c* — тетрацена; *d* — флуорантена; *e* — 1,2-бензантрацена; *f* — коронена; *g* — аценафтилена; *h* — акридина. 50 импульсов в секунду (по данным⁷⁶)

расчеты показали⁷⁹, что до напряженности поля, равной $1,5 \text{ в}/\text{\AA}$, в двухзарядном анионе нафталина отрицательный заряд остается наибольшим в *peri*-положениях (1,4 или 5,8), а в случае двухзарядных анионов антрацена, фенантрена, пирена и трифенила под влиянием электрического поля отрицательный заряд может стать наибольшим не в тех положениях, в которых он максимальен в отсутствие поля

Изменение реакционного центра у двухзарядного аниона антрацена происходит при напряженности поля порядка $0,6 \text{ в/}\text{\AA}$, у фенантрена — при напряженности около $0,2 \text{ в/}\text{\AA}$ и у терфенила — при еще меньшей напряженности — $0,12 \text{ в/}\text{\AA}$. Следовательно, если ароматический углеводород восстанавливается в протонном растворителе, его дианион протонируется на поверхности электрода, то электрическое поле у электрода в принципе может повлиять на направление процесса. Например, в случае антрацена теоретически показано, что при напряженностях поля ниже $7 \cdot 10^7 \text{ в/см}$ первичным продуктом является 9,10-дигидроантрацен, а при более высоких напряженностях поля — 1,4-дигидроантрацен. В первом случае в молекуле имеются два изолированных бензольных кольца, и в условиях полярографии 9,10-дигидроантрацен будет конечным продуктом. Во втором случае в молекуле продукта остается нафталиновая система и изолированная двойная связь. Поэтому должна наблюдаться вторая волна восстановления нафталиновой группировки. Хойтинг отметил общность механизма электрохимического, химического и каталитического гидрирования ароматических и арилэтиленовых углеводородов (через первичное присоединение одного или двух электронов к восстанавливаемой молекуле). На этом основании к анализу экспериментальных данных он привлек данные не только по электрохимическому восстановлению (прежде всего полярографические данные), но и по химическому восстановлению (щелочными и щелочноземельными металлами в инертных и протонноактивных растворителях) и по каталитическому гидрированию. Эти данные в основном находятся в соответствии с выводами теории. Сопоставляя состав продуктов, получаемых в различных условиях, с теоретическими схемами, можно оценить величину напряженности электрического поля в условиях того или иного опыта. Например, каталитическое гидрирование антрацена в растворителе с низкой диэлектрической постоянной приводит к смеси 9,10-дигидроантрацена, и 1,2,3,4-тетрагидроантрацена, а при более жестком гидрировании — к смеси симметричного и несимметричного октагидроантраценов. Это означает, что напряженность поля, действующего на двухзарядный анион, в этих условиях равна $(6—7) \cdot 10^7 \text{ в/см}$.

Из этой интересной и важной работы следует, что восстановление даже довольно простых ароматических углеводородов представляет собой сложный процесс. Так, если органическое соединение дает полярограмму с двумя двухэлектронными волнами, то, выяснив природу продукта на первой стадии восстановления, еще нельзя сделать определенное предположение о природе продукта на второй стадии восстановления. Вообще, вторая волна может возникнуть благодаря именно изменению природы продукта на первой стадии восстановления по мере увеличения напряженности электрического поля вблизи электрода. Такое изменение в принципе может произойти и без видимой трансформации полярограммы. Поэтому исследование механизма восстановления сложных органических соединений должно заключаться в сочетании исследования характера действия многих факторов с анализом получающихся продуктов (см. напр.,^{84, 85}).

Ряд работ посвящен более подробному исследованию действия доносов протонов на восстановление ароматических соединений в аprotонной среде. Швабе и Шмидт нашли³⁶, что при добавлении воды к диоксановому раствору антрацена, флуорена и пирена первая одноэлектронная волна растет за счет второй, так что при достаточно высоком содержании этанола на полярограмме остается только одна двухэлектронная волна.

Гайвен и Пивер^{4, 49, 50} подробно исследовали влияние разных доносов протонов на полярографию ароматических углеводородов и нашли,

что наиболее удобным донором протонов является фенол, который оказывается достаточно сильным донором, но не дает волны выделения водорода. Бензойная кислота и НІ неудобны потому, что в их растворах волны выделения водорода маскируют волны восстановления ароматических углеводородов. В качестве еще более сильного донора протонов используется уксусная кислота. Вода слишком слабый донор протонов, поэтому ее действие заметно только при высоких концентрациях.

Анализируя форму первой волны ряда ароматических соединений в присутствии достаточно высокой концентрации донора протонов с тем, чтобы первая волна была двухэлектронной, Гайвен и Пивер установили что в ДМФА протонизация осуществляется недиссоциированными молекулами донора протонов (МА), а не сольватированными протонами. Однако это утверждение нельзя считать доказанным для всех использованных доноров протонов.

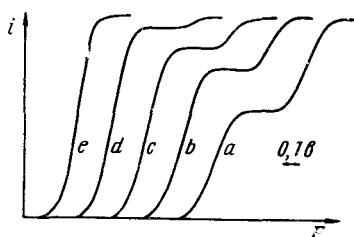


Рис. 4. Влияние увеличения содержания воды на полярограмму антрацена: *a* — 96%-ный диоксан; *b* — 92%-ный диоксан; *c* — 89%-ный диоксан; *d* — 75%-ный диоксан; *e* — 96%-диоксан + $2 \cdot 10^{-4} M$ НІ (по данным²⁵)

Характер действия доноров протонов зависит от природы как донора протонов, так и деполяризатора. Гайвен и Пивер различают несколько случаев.

1. Если добавление донора протонов приводит к протонизации радикал-аниона $R\dot{-}$, возникающего после присоединения первого электрона, то первая волна возрастает за счет второй вплоть до полного ее исчезновения, так как радикал $RH\dot{-}$ восстанавливается легче исходной молекулы. Именно так ведет себя большинство ароматических углеводородов.

2. Если достаточно быстро протонируется только дианион R^{2-} , возникающий после присоединения второго электрона, то первая волна при добавлении донора протонов не изменяется (радикал-анион $R\dot{-}$ слишком слабое основание), а вторая смещается в сторону менее отрицательных потенциалов. Такое поведение характерно для хинонов.

3. Если протонируется исходная молекула R, то возникает новая волна восстановления протонного комплекса, расположенная в области менее отрицательных потенциалов. Такое поведение обнаружено для карбонильных ароматических соединений.

4. Протонизация двухзарядного аниона делает возможным более глубокое (многоэлектронное) восстановление. При добавлении донора протонов вторая волна не только смещается к менее отрицательным потенциалам, но и увеличивается по высоте. Иногда появляются дополнительные волны. Такое поведение отмечается для пирена, перилена, фенантрена.

5. Если в электродном процессе заметную роль играет димеризация анион-радикалов или радикалов, то при введении доноров протонов наблюдается сложная картина. Иногда между двумя исходными волнами возникает новая волна, которая растет при увеличении концентрации донора протонов за счет второй (бензальдегид и ксантон в присутствии фенола).

Эта сводка показывает, что опыты с добавлением доноров протонов в общем не противоречат схеме восстановления ароматических углеводородов по Хойтинку. Напротив, можно считать, что эти опыты дают еще одно существенное подтверждение схемы.

Гроздка и Эльвинг^{56, 86} попытались применить ряд критериев классической полярографии к установлению механизма восстановления арилэтиленов в безводном ДМФА и в смеси ДМФА с водой (80 или 90% ДМФА). Опыт показал, что экспериментальные данные для стирола, стильбена, 1,1-дифенилэтилена, трифенилэтилена и тетрафенилэтилена в полной мере не удовлетворяют ни одному из постулированных механизмов. Авторы считают, однако, что лучше всего экспериментальным данным соответствуют представления об изменении механизма восстановления вдоль полярографической волны. У подножия волны восстановление протекает с предшествующей протонизацией молекулы углеводорода, а вблизи площадки предельного тока — с последующей протонизацией карбанионов (R^- или R^{2-}). Тем не менее механизм с предшествующей протонизацией углеводородов в аprotонной среде вряд ли может быть принят. Сами авторы объясняют свою неудачу в достоверном установлении механизма влиянием строения двойного электрического слоя, учет которого затруднителен.

Опыт показывает⁸⁷, что аprotонные среды обладают различной эффективностью в отношении увеличения разности $E_{1/2}$ отдельных стадий восстановления (дифференцирующее действие). Так, для 9,10-антрахинона и его производных в щелочных водно-спиртовых или водно-диоксановых растворах $\Delta E_{1/2} = 0,16 - 0,18 \text{ в}$, в ацетонитриле на фоне $(C_2H_5)_4NClO_4$ $\Delta E_{1/2} \approx 0,5 \text{ в}$ и в ДМФА на том же фоне $\Delta E_{1/2} \approx 0,7 \text{ в}$. Несомненно, это явление следует объяснить различной скоростью протонизации карбанионов. Однако на величину $\Delta E_{1/2}$ влияет не только растворитель, но и растворенный электролит. Например, для тех же производных 9,10-антрахинона в ДМФА на фоне $LiCl$ $\Delta E_{1/2} = 0,30 \text{ в}$, на фоне $(C_2H_5)_4NClO_4$ $\Delta E_{1/2} = 0,70 \text{ в}$. Предполагалось, что влияние электролита также проявляется через сдвиг кислотно-основного равновесия, но не исключено, конечно, что в какой-то мере оно обусловлено влиянием изменения строения двойного электрического слоя. Кроме того, как показали Пивер и Дэвис⁸⁸, существенное значение может иметь ассоциация карбанионов с противоионами электролита. Ассоциация проявляется в большей степени в случае дианионов (вторая волна) и катионов небольшого размера. Ионная ассоциация обуславливает сдвиг волны в сторону менее отрицательных потенциалов, причем эффект может достигать значительной величины. Так, для R^- переход от Li^+ к $(C_4H_9)_4N^+$ дает эффект примерно в 40 мв, тогда как для R^{2-} он составляет 300—600 мв. Еще больший эффект дают поливалентные катионы. Например, ионы Nd^{3+} в концентрации $2 \cdot 10^{-3} M$ сдвигают первую волну хинона на 550 мв, а вторую — даже на 950 мв. Следовательно, $\Delta E_{1/2}$ при переходе от Li^+ к $(C_4H_9)_4N^+$, по данным Пивера и Дэвиса⁸⁸, уменьшается, тогда как по данным Хейфеца и Безуглова⁸⁷ — увеличивается. Причина расхождения этих данных неизвестна.

Постулированные для восстановления ароматических углеводородов радикальные состояния неоднократно исследовались методом ЭПР спектроскопии^{46, 58, 60}. Было показано, что при электролизе растворов антрацена, антрахинона и бензофенона в аprotонной среде при потенциалах предельного тока первой волны получаются растворы с высоким содержанием анион-радикалов⁴⁶. Однако конечными продуктами были дигидропроизводные. Это означает, что анион-радикалы не вступают в реакции димеризации, а протонируются и восстанавливаются электрохимически дальше. Анион-радикалы (в отличие от радикалов, спектры ЭПР которых не зарегистрированы) довольно стабильны, и, хотя это в цитированных работах и не оговаривается, несомненно, что стабильность их обусловлена наличием заряда, который является существенным препятствием и при диспропорционировании, и при димеризации.

В изящной работе Умемото⁶⁰ методом ЭПР прослежена судьба анион-радикалов в объеме раствора. Радикалы генерировались в электрохими-

ческой ячейке, раствор из которой циркулировал по капилляру, пропущенному через резонатор ЭПР спектрометра. Кинетика исчезновения анион-радикалов исследована в покоящемся растворе (после прекращения течения раствора по капилляру). Содержание воды варьировалось в широких пределах (0—40%). Анион-радикалы в объеме раствора протонируются $R^{\cdot-} + H_2O \rightarrow RH^{\cdot+} + OH^-$ и либо восстанавливаются на электроде (если радикалы попадают на него, например, в ячейке), либо отнимают электрон от другого анион-радикала $R^{\cdot-} : RH^{\cdot+} + R^{\cdot-} \rightarrow RH^{\cdot-} + \cdot R$ (диспропорционирование). Такая реакция возможна, так как радикал $RH^{\cdot+}$ обладает большим средством к электрону, чем анион-радикал $R^{\cdot-}$. Кинетическое исследование показало, что реакция радикалов $RH^{\cdot+}$ с анион-радикалами $R^{\cdot-}$ — это единственный путь исчезновения анион-радикалов в объеме раствора.

III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ В СИЛЬНО КИСЛОЙ СРЕДЕ

Раствор перилена в концентрированной серной кислоте обнаруживает поглощение в спектре ЭПР, подобное поглощению раствора анион-радикала $R^{\cdot-}$. Очень похожи и УФ спектры растворов перилена в концентрированной серной кислоте и его анион-радикала в тетрагидрофуране⁸⁹. Предположение об образовании анион-радикалов в сернокислых растворах отвергается на том основании, что восстановлению перилена

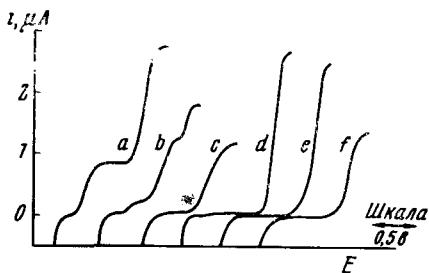


Рис. 5. Полярограммы $10^{-3} M$ растворов перилена (a), тетрацена (b), антрацена (c), 3,4-бензпириена (d), пирена (e) и 1,2-бензантрацена (f) в $CF_3COOH + H_2O \cdot BF_3$ (29 мол. %) (по данным⁹¹)

в этих растворах соответствует полярографическая волна, $E_{1/2}$, которой на 0,5 в менее отрицателен, чем $E_{1/2}$ трифенилкарбониевого иона. Между тем $E_{1/2}$ анион-радикала перилена (вторая волна перилена) на 0,7 в более отрицателен, чем $E_{1/2}$ трифенилметильного радикала. Следовательно, в растворах перилена в серной кислоте образуются одно зарядные катионы или продукты присоединения протонов (протонные комплексы)⁸⁹.

Дальнейшие исследования показали⁹⁰, что протонные комплексы ароматических углеводородов $RH^{\cdot+}$ в присутствии окислителей (кислорода, серной кислоты и др.) могут быть превращены в катионы R^+ , например, по реакции:



Если кислород из раствора удалить, то углеводородные катионы медленно превращаются в протонные комплексы. На полярограммах растворов перилена, тетрацена, антрацена и 3,4-бензпириена в смеси трифтормуксусной кислоты с трехфтористым бором, освобожденных от кислорода, имеется по две волны (рис. 5)⁹¹. Первая волна, расположенная в области отрицательных потенциалов, приписывается восстановлению углеводородных катионов



При одной и той же концентрации углеводородов, высоты первых волн сильно различны в связи с разной устойчивостью катионов в отсутствие

кислорода. По этой же причине на полярограммах пирена и 1,2-бензантрацена первых волн нет вообще.

Вторые волны в большинстве случаев вдвое выше первых. Это особенно четко проявляется на полярограммах перилена, который нацело переводится в катионное состояние. Поэтому второй волне приписывают двухэлектронное восстановление протонных комплексов RH^+ :



Из этих исследований вытекает, что углеводородные катионы восстанавливаются легче, чем соответствующие протонные комплексы. Протонные комплексы углеводородов с линейно аннелированными кольцами (антрацен, тетрацен и 1,2-бензантрацен) восстанавливаются значительно легче ($\Delta E_{1/2} \approx 0,2\text{--}0,4 \text{ в}$), чем углеводороды с ангулярным аннелированием колец (пирен, 3,4-бензопирен и перилен). Предполагается, что более высокая стабильность протонных комплексов ангулярных углеводородов по отношению к восстановлению связана с более равномерным распределением положительного заряда в катионе RH^+ этих углеводородов.

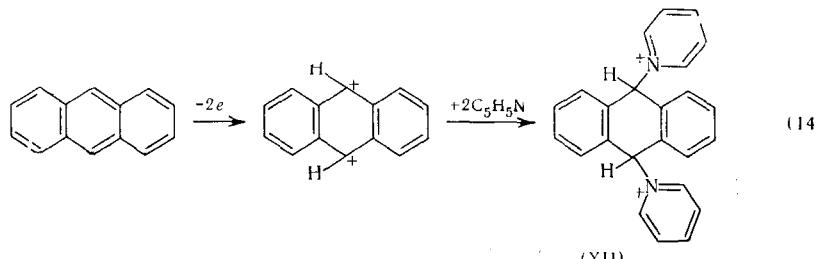
Электролизом раствора перилена в трифтормуксусной кислоте, содержащей небольшое количество H_2SO_4 (относительно слабо окислительная среда), при потенциалах предельного тока первой волны получен исходный углеводород — перилен⁹². Тем самым подтверждалось предположение о том, что первая волна соответствует восстановлению катиона R^+ .

IV. МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ

Механизм электрохимического окисления ароматических углеводородов исследовался современными методами исключительно в аprotонной среде^{62, 77, 93–105}. В качестве индифферентного электролита применяли либо перхлорат натрия в концентрации от 0,1 до 2 M, либо 0,1 M раствор перхлората тетраэтиламмония. Окисление изучали на индикаторных платиновых электродах: вибрирующих^{93, 102}, стационарных^{62, 94, 104} или вращающихся^{77, 95–97, 99–101, 103, 105}. Электрод сравнения $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ или насыщенный каломельный — водный. В последнем случае принимали меры, препятствовавшие попаданию воды в исследуемые растворы.

Лунд нашел⁹³, что большое число ароматических углеводородов дает нормальные или деформированные волны окисления, которые он приписал удалению двух электронов с наивысшей из занятых молекулярных орбиталей, причем этот процесс затрагивает только одно бензольное кольцо полиядерного углеводорода. Так, тетрацен дает вторую волну примерно с тем же $E_{1/2}$, что и 5,12-дигидротетрацен, и близким к $E_{1/2}$ 2,3-диалкилнафталина. По мнению Лунда, нормальные волны дают только такие соединения, продукты двухэлектронного окисления которых стабильны. Например, продуктом окисления индена, по мнению этого автора, является индан, т. е. стабильный продукт, тогда как продукт окисления флуорена — предположительно производное дигидрофлуорена — весьма склонен к полимеризации, что приводит к изоляции электрода от раствора слоем нерастворимого полимера. В других работах^{77, 96} искажения волн также объяснялись адсорбцией продуктов окисления на электроде.

Отрыв двух электронов, предварительно локализованных на одном или двух углеродных атомах, должен приводить к образованию двухзарядного карбониевого катиона. Например, для антрацена заряды локализуются в положениях 9 и 10. В присутствии таких доноров электронов, как пиридин, дикатион стабилизируется путем присоединения двух молекул донора электронов в положения 9 и 10:



Препартивным электролизом антрацена в ацетонитриле в присутствии пиридина, действительно, был получен димерхлорат 9,10-дигидроантраценилди пиридиния (XII). В этом соединении имеются только изолированные бензольные кольца, и потому оно дальше не окисляется (при потенциале окисления антрацена). По данным Лунда, $E_{1/2}$, волны окисления ароматических спиртов¹⁰⁶ и исходных ароматических углеводородов очень близки, на основании чего автор пришел к выводу, что первой стадией окисления ароматических спиртов также является отрыв двух электронов от ароматических ядер.

Поведение ароматических углеводородов при электрохимическом восстановлении и окислении резко различно. Присоединение второго электрона происходит при значительно более отрицательном потенциале, чем первого, тогда как при окислении два электрона отрываются при одном и том же потенциале. Однако, так как высшая занятая и нижняя свободная молекулярные орбитали у альтернантных углеводородов расположены симметрично относительно уровня энергии атомной орбитали (принимаемой за нуль), то следует ожидать как раз аналогичного поведения ароматических углеводородов при восстановлении и окислении, т. е. последовательного отрыва или присоединения двух электронов преимущественно отличающихся потенциалах⁷⁷. При использовании вращающегося индикаторного электрода получались более четкие волны окисления ароматических углеводородов^{95, 97}, чем при использовании вибрирующего электрода⁹³. Электролизом антрацена в ацетонитриле в отсутствие пиридина был получен димерный продукт — диантрон⁹⁸. Удалось зарегистрировать спектры ЭПР катион-радикалов, возникающих при окислении метоксибензола⁹⁹ и 9-ариламиноантраценов¹⁰⁵.

Исследование окисления ароматических углеводородов методом циклической вольтамперометрии показало⁶², что при использовании быстрых импульсов потенциала получаются более положительные $E_{1/2}$, чем при использовании медленных импульсов. Различие объясняется влиянием сопряженных химических реакций катион-радикалов, которое ощущается при применении медленных импульсов и не ощущается при использовании быстрых импульсов. По данным работы⁶², катион-радикалы значительно менее стабильны по отношению к реакции с растворителем (время их жизни — порядка нескольких миллисекунд), чем анион-радикалы, возникающие при восстановлении.

По данным работы⁷⁷, в которой было исследовано окисление 60 углеводородов, большинство соединений при регистрации поляризационных кривых классическим полярографом дает четкие первые волны, наклон

которых (60—80 мв) соответствует обратимому одноэлектронному процессу. Для *p*-фенилендиамина и его N,N'-тетраметилпроизводного методом переменнотоковой полярографии была продемонстрирована высокая степень обратимости обоих одноэлектронных процессов окисления. Анилины обнаруживают четкие одноэлектронные волны, а также волны дальнейшего окисления при более положительных потенциалах. При добавлении пиридина первая волна становится двухэлектронной, вероятно в результате ускорения отрыва протона от катион-радикала. В случае дibenзантрацена, дibenзпирена, 3,4-бензпирена и пирена первые волны также одноэлектронные. Другие углеводороды дают многоэлектронные волны; например, первая волна антрацена соответствует переносу пяти электронов. Некоторые углеводороды исследовались в⁷⁷ также методом циклической вольтамперометрии со стационарным платиновым электродом. Катион-радикалы отдельных углеводородов обладают различной стабильностью. Так, в случае 9,10-диметилантрацена при скорости изменения потенциала 10—20 в/мин виден пик восстановления катион-радикала. Двухзарядный катион еще менее стабилен. Катион-радикал самого антрацена менее стабилен, чем его 9,10-диметилпроизводного. Очень неустойчивы продукты окисления 1,2,5,6-дibenзантрацена. Многоэлектронные волны наблюдаются в тех случаях, когда продукт последующего химического превращения очень нестабильного катион-радикала, возникающего в результате отрыва первого электрона, способен к дальнейшему окислению при потенциале образования катион-радикала. Эти данные показывают, что при отрыве двух электронов наблюдается такая же ситуация, как и в случае присоединения электронов: последовательный отрыв двух электронов, иногда осложненный химическими превращениями катион-радикалов.

В хлористом метилене катион-радикалы ароматических углеводородов более стабильны, чем в ацетонитриле¹⁰⁴. Для 9,10-дифенилантрацена, рубрена и 1,3,6,8-тетрафенилпирена методом циклической вольтамперометрии со стационарным электродом зафиксированы полностью обратимые одноэлектронные процессы, тогда как в случае тетрацена и антрацена и в этих условиях имеют место быстрые химические реакции.

В предыдущем разделе нашего обзора было показано, что в сильно кислых средах (концентрированная серная кислота, трифтормукусная кислота в смеси с трехфтористым бором) катион-радикалы некоторых углеводородов довольно стабильны. Причиной стабильности, видимо, является затрудненность отрыва протона от катион-радикала в сильно кислых средах. Отсюда можно заключить, что в аprotонных растворителях малая стабильность катион-радикалов, вероятно, связана с возможностью отщепления протона



Образующиеся радикалы могут вступать в дальнейшие реакции (димеризации, диспропорционирования, окисления). По-видимому, исследование стадийности процесса окисления ароматических углеводородов может быть более успешным в сильно кислых, а не в аprotонных средах. Если реакция



изученная в сильно кислых средах, и



изученная в аprotонных средах, полностью обратимы, то $E_{1/2}$, отвечающих им волн должны быть одинаковыми. К сожалению, сравнение величин $E_{1/2}$ может быть проведено только очень неточно, так как $E_{1/2}$ реакции (9) в сильно кислых средах измерялись либо относительно ртутного дна⁹², либо относительно потенциала начала растворения ртути⁹¹, тогда как $E_{1/2}$ реакции (16) в аprotонных средах были измерены либо относительно электрода сравнения Ag/Ag^+ (с использованием быстрых импульсов потенциала)⁶², либо относительно водного насыщенного каломельного электрода (с использованием медленных импульсов потенциала)⁷⁷. Ошибки становятся еще более значительными вследствие игнорирования межфазовых потенциалов. Однако различие величин $E_{1/2}$, превышает возможные максимальные ошибки. Так, для перилена по ориентировочной оценке $E_{1/2}$ (насыщ. к. э.) для реакции (9) равен +0,1 в, а для реакции (16) — +1,04 в. Возможно, что причина подобного расхождения заключается в том, что в действительности процессы протекают сложнее, чем это предполагается в настоящее время.

Из изложенного следует, что для точного сопоставления величин $E_{1/2}$ окисления с другими молекулярными параметрами необходимо определять $E_{1/2}$ методом циклической вольтамперометрии с быстрыми импульсами потенциала, как в работе⁶².

V. КОРРЕЛЯЦИЯ ВЕЛИЧИН ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛУВОЛН

В настоящее время в полярографии ароматических и непредельных углеводородов широко применяются корреляции величин потенциалов полуволн с различными молекулярными константами. Несомненно, самая важная из них — это корреляция потенциалов полуволн с энергиями молекулярных орбиталей. Она позволила выполнить довольно строгую проверку выводов, полученных с помощью применения квантохимических расчетов к молекулам ароматических и непредельных углеводородов. Справедливо отмечается¹⁰⁷, что применение корреляционных соотношений позволяет предсказывать величины $E_{1/2}$ для еще не исследованных соединений, а также находить такие малодоступные для других методов молекулярные параметры, как потенциалы ионизации и сродство к электрону. Таким образом, изучение корреляционных соотношений стимулирует дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования в этой области.

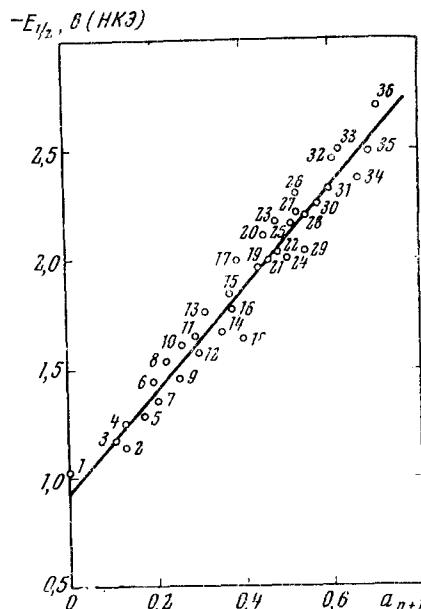
Корреляции наиболее успешны, если механизм восстановления или окисления ряда рассматриваемых соединений одинаков и, особенно, если эти процессы протекают обратимо. Последнее обстоятельство необходимо для применения соотношений термодинамики обратимых процессов.

Идея, положенная в основу корреляции $E_{1/2}$ с энергиями молекулярных орбиталей, сформулирована Макколом⁶⁴, который расширил концепцию Хюккеля о связи между энергией нижней вакантной молекулярной орбитали и легкостью присоединения щелочных металлов к ароматическим углеводородам, на электрохимическое восстановление ароматических углеводородов. В обоих случаях один или два электрона (от щелочного металла или с электрода) переносятся на нижнюю вакантную разрыхляющую молекулярную орбиталь. Обратимый потенциал восстановления связи с изменением теплосодержания (ΔH) и энтропии (ΔS) следующим известным соотношением:

$$nFE_0 = \Delta H - T\Delta S \quad (17)$$

Далее отмечается, что ΔH зависит от энергии, необходимой для переноса одного или двух электронов на низшую вакантную орбиталь, т. е. связан с коэффициентом a_{n+1} в выражении для энергии низшей вакантной орбитали. Сопоставление величин $E_{1/2}$, найденных Вавзонеком и Лейтиненом^{13,14}, с рассчитанными по простому хюккелевскому методу молекулярных орбит коэффициентами a_{n+1} (см. рис. 6) показало довольно хорошее линейное соотношение между этими величинами.

Рис. 6. Зависимость потенциалов полу волн (в водном диоксане) от коэффициента a_{n+1} . 1 — трифенилметил; 2 — 1,4-дифенилбутадиен; 3 — 1,6-дифениленгексатриен; 4 — 1-фенил-12-бифенилендодекагексаен; 5 — 1-фенил-8-бифениленоктатетраен; 6 — 1,12-дифенилдодекагексаен; 7 — 1-фенил-6-бифениленгексатриен; 8 — 1,10-дифенилдекаптаен; 9 — 1-фенил-4-бифенилбутадиен; 10 — 1,8-дифенилоктатетраен; 11 — аценафтилен; 12 — антрацентрен; 13 — 1,6-дифенилгексатриен; 14 — периллен; 15 — 1,2-бензипирен; 16 — флуорантен; 17 — 1,4-дифенилбутадиен; 18 — азулен; 19 — антрацен; 20 — пирен; 21 — 1,2-бензантрацен; 22 — 1,2,5,6-дibenзантрацен; 23 — 1-фенилбутадиен; 24 — 4,5-бензипирен; 25 — стильбен; 26 — хризен; 27 — 2,2'-динафттиль; 28 — кватерфенил; 29 — коронен; 30 — 1,1-дифенилэтапилен; 31 — терфенил; 32 — фенантрен; 33 — нафталин; 34 — стирол; 35 — трифенилен; 36 — дифенил (из²)



Эта идея была использована Лайонсом¹⁰⁸ для предсказания влияния заместителей на величину $E_{1/2}$ путем подсчета измененной энергии нижней вакантной молекулярной орбитали при введении заместителя. Если энергия нижней вакантной орбитали увеличивается, то восстановление затрудняется, и наоборот. Например, при введении метильной группы в пиридиновое кольцо теория предсказывает сдвиг $E_{1/2}$ на 30 мв в сторону более отрицательного потенциала.

Пульманы и Бертье¹⁰⁹ проверили корреляцию $E_{1/2}$ с a_{n+1} на большем числе объектов (альтернативные ароматические углеводороды и непредельные соединения). Оказалось, что соотношение $E_{1/2}$, a_{n+1} не удается представить одной прямой для всех групп соединений. Строго всего линейное соотношение соблюдается для конденсированных бензоидных углеводородов. Линейная конденсация бензольных ядер приводит к уменьшению a_{n+1} и к облегчению восстановления. Более легкое восстановление антрацена по сравнению с фенантреном говорит о большей энергии низшей вакантной орбитали у фенантрена. С помощью этой корреляции предсказывают, что для бензола потенциал полу волн должен быть равен примерно — 3,6 в. Отсюда становится ясно, почему бензол не удается восстановить непосредственным переносом электронов, а восстановление наиболее активным щелочным металлом — литием — при получении его электрохимическим путем осуществляется^{44,110}. Данные для фенилэтапиленов и фенилацетиленов заметно выпадают из корреляции $E_{1/2}$, a_{n+1} для бензоидных углеводородов¹⁰⁹. Но они располагаются на са-

мостоятельной прямой, из которой выпадает только тетрафенилэтилен. Отклонение этой группы соединений от общей прямой связывается¹⁰⁹ с неточностью расчета величины a_{n+1} .

Выпадение тетрафенилэтилена из корреляции для непредельных соединений предположительно объясняется некопланарностью этого соединения. В результате некопланарности сопряжение ослабляется, нижняя вакантная орбиталь повышается, и восстановление затрудняется. Роли копланарности уделяли внимание и другие авторы^{27,31,82,111,112}. Так, по данным Хойтинка²⁷, некопланарны также молекулы таких ароматических углеводородов, как 9,9'-диантрила, рубена и 1,1'-динафтила, причем структура их значительно ближе к той, в которой отдельные части молекул, соединенные простыми связями C—C, взаимно перпендикулярны, так как $E_{1/2}$ практически совпадают с $E_{1/2}$ антрацена, тетрацена и нафталина. Более подробно рассмотрен также эффект нарушения копланарности в ряду арилэтиленов. Пинто и Девиллепин¹¹¹ рассчитали зависимость энергии нижней вакантной орбитали производных дифенила от угла между плоскостями двух колец и сопоставили полученный результат с экспериментом. При вычислениях предполагалось, что энергия орбитали является синусоидальной функцией угла между кольцами. Расчет показал, что даже довольно существенные нарушения копланарности дают в сущности едва заметный эффект. Так, при повороте колец на 20° ожидается изменение $E_{1/2}$ всего лишь на 40 мв. Нарушение копланарности достигалось введением заместителей в орто-положение. Однако ожидаемый эффект уловить не удалось, так как он перекрывался эффектами заместителей.

Эффект нарушения копланарности выявляется также⁸² путем сравнения величин $E_{1/2}$ двух ароматических соединений с одинаковым числом бензольных ядер, из которых одно является конденсированным, и, значит, молекулы соединения могут быть только плоскими, а другое содержит в молекуле простую связь C—C, по которой может происходить поворот фрагментов молекулы. Правда, молекулы этих соединений различаются также числом π-электронов, вследствие чего эффект копланарности в чистом виде установить не удается. Тем не менее такое сопоставление полезно. Так, $E_{1/2}$ нафталина на 95 мв менее отрицателен, чем $E_{1/2}$ дифенила; для антрацена и терфенила $\Delta E_{1/2} = 445$ мв и для тетрацена и кватерфенила $\Delta E_{1/2} = 630$ мв. Величины $E_{1/2}$ взяты из работ Бергмана^{39,40}.

Фенилацетилены восстанавливаются труднее, чем фенилэтилены¹⁰⁹. Это явление обусловлено большей локализацией электронов на тройной связи, а отсюда повышением нижней вакантной орбитали.

Подробный вывод соотношения между $E_{1/2}$ и a_{n+1} впервые был дан Хойтинком и Ван Схутеном²².

Для изменения свободной энталпии присоединения электрона к сопряженной молекуле R, которое связано с потенциалом восстановления соотношением (17), можно написать:

$$\Delta G^0 = [\mu_R^0]_{aq} + [\mu_{\text{эл}}^0]_{Hg} - [\mu_{R^\cdot}^0]_{aq} \quad (18)$$

Здесь $[\mu_R^0]_{aq}$ и $[\mu_{R^\cdot}^0]_{aq}$ — это молярные свободные энталпии молекулы R анион-радикала R^\cdot в растворе, а $[\mu_{\text{эл}}^0]_{Hg}$ — то же для электрона в ртути. Уравнение (18) преобразовывается в

$$\Delta G^0 = [\mu_R^0]_r + [\mu_{\text{эл}}^0]_{Hg} - [\mu_{R^\cdot}^0]_r + [\Delta G^0]_{\text{сольв}} \quad (19)$$

где индекс «г» означает газовое состояние, а $[\Delta G^0]_{\text{сольв}}$ — изменение ΔG^0

вследствие сольватации R и $R^- \cdot [\mu_R^0]_r - [\mu_{R^-}^0]_r$ равно сродству молекулы R в газовом состоянии к электрону (A). Поэтому

$$\Delta G^0 = A + [\mu_{\text{эл}}^0]_{\text{Hg}} + [\Delta G^0]_{\text{сольв}} \quad (20)$$

С другой стороны,

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_R}{C_{R^-}} = E_{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(i_d - i)}{i} \quad (21)$$

$$E_0 = \frac{\Delta G^0}{F} = E_{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_{R^-}^{1/2}} \quad (22)$$

Из уравнений (20) и (22) находим:

$$A = FE_{1/2} + RT \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_{R^-}^{1/2}} - [\mu_{\text{эл}}^0]_{\text{Hg}} - [\Delta G^0]_{\text{сольв}} \quad (23)$$

В первом приближении можно принять, что $\lg \left(\frac{D_R}{D_{R^-}} \right)^{1/2}$ и $[\Delta G^0]_{\text{сольв}}$ для рассматриваемых соединений одинаковы. Тогда

$$A = FE_{1/2} + C \quad (24)$$

Сродство к электрону равно отрицательной величине энергии низшей вакантной орбитали ($n+1$):

$$\varepsilon = a - a_{n+1}\beta \quad (25)$$

В этом уравнении a — энергия π -электрона в поле отдельного атома углерода, β — обменный интеграл для двух соседних углеродных атомов и a_{n+1} — числовой коэффициент, который получается решением векового уравнения в методе молекулярных орбит. Следовательно,

$$-a + a_{n+1}\beta = FE_{1/2} + C \quad (26)$$

Константы a и C уничтожаются при написании разности для двух соединений:

$$\begin{aligned} -a + a_{n+1}\beta &= FE_{1/2} + C \\ -a + a'_{n+1}\beta &= FE'_{1/2} + C \\ \hline (a_{n+1} - a'_{n+1})\beta &= (E_{1/2} - E'_{1/2}) F \end{aligned}$$

или в электронвольтах

$$(a_{n+1} - a'_{n+1})\beta = E_{1/2} - E'_{1/2} \quad (27)$$

В качестве стандарта удобно взять трифенилметильный радикал, для которого $\varepsilon = a$ ($a_{n+1} = 0$) и $E'_{1/2} = -1,05$ в. Подставив эти значения в (27), получим окончательное выражение:

$$E_{1/2} = a_{n+1}\beta - 1,05 \quad (7)$$

которое уже приводилось в первом разделе.

Из хода рассуждений видно, что ур. (7) является приближенным, так как при выводе его были сделаны заведомо неточные предположения. Однако изменение $\ln(D_R^*/R_{R^*})^{1/2}$ и $[\Delta G^0]_{\text{сольв}}$ при переходе от одного соединения к другому, имеющему близкое строение, видимо, также происходит монотонно, так что $E_{1/2}$ все равно остается приблизительно линейной функцией a_{n+1} .

Впоследствии предпринимались попытки провести анализ экспериментальных данных и на основе более точных соотношений^{113, 114}. Однако принципиально нового это не дало. К тому же простое соотношение (7) оказалось достаточно удовлетворительным. Оно подвергалось многочисленным проверкам^{22, 23, 27, 29, 30, 37, 52, 67, 115–121}. Не вдаваясь в подробности этих работ, отметим, что удовлетворительная корреляция получается также в таких экспериментальных условиях, в которых восстановление протекает не вполне обратимо (75 %-ный диоксан), видимо потому, что необратимость вследствие протонизации анион-радикалов мало влияет на величину $E_{1/2}$. При сопоставлении величин $E_{1/2}$ лучше пользоваться экспериментальными данными, полученными в одной серии измерений в одинаковых экспериментальных условиях, так как даже, казалось бы, несущественные изменения условий эксперимента могут заметно отразиться на величинах $E_{1/2}$ через изменение потенциала электрода сравнения, диффузионных потенциалов и благодаря образованию ионных пар^{88, 114} анион-радикалов с противоионом фонового электролита.

В корреляцию по (7) включают не только альтернантные ароматические углеводороды, но и неальтернантный — азулен. Однако азулен заметно выпадает из этой корреляции. Так, по расчету $E_{1/2} = -1,87 \text{ в}$, а экспериментально найдено $E_{1/2} = -1,64 \text{ в}$ ⁶⁵. Для объяснения этой аномалии делали различные предположения. По мнению Хойтинга²⁷, это явление не может быть вызвано тем, что в использованном приближенном расчете по методу МО все длины связей в молекуле азулена были взяты одинаковыми, так как более строгое рассмотрение с учетом различия длин связей приводит к еще большему расхождению. Хойтинг предположил, что повышенная легкость восстановления азулена вызвана уменьшением напряжения колец в молекуле азулена при переходе на нее электрона.

По мнению Стрейтвизера², корреляцию можно улучшить, если использовать увеличенное значение β для связи 9,10 (общей для двух колец).

Еще более разительно различие предсказываемых на основании корреляции (7) и экспериментальных $E_{1/2}$ для заряженных неальтернантных углеводородов — катионов тропилия и азуления. Для этих соединений расхождение величины $E_{1/2}$ достигает 1,4—1,5 в.

Для объяснения отмеченной аномалии было высказано¹²² предположение, что она обусловлена полярностью молекул неальтернантных углеводородов, под влиянием которой меняются энергии сольватации компонентов реакции и сродство к электрону. Например, при переходе от реакции восстановления бензола к реакции восстановления катиона тропилия эти величины изменяются так: преимущественная сольватация продукта (анион-радикала $R^{\cdot-}$) заменяется преимущественной сольватацией исходного вещества (катиона тропилия). Разность энергий сольватации для этих двух реакций составляет примерно 4 эв, причем восстановление катиона тропилия за счет изменения сольватации компонентов реакции затрудняется. Однако этот эффект перекрывается эффектом от увеличения сродства катиона тропилия к электрону (по сравнению с бензолом больше чем на 6 эв).

Корреляция по (7) может быть распространена на неальтернантные углеводороды введением в нее члена, отражающего полярность молекулы:

$$E_{1/2} = a_{n+1}\beta - E_{1/2}^0 + kq_r \quad (28)$$

где q_r — максимальный положительный заряд на углеродном атоме молекулы.

Сформулированное Хойтингом правило, согласно которому радикал RH^\cdot ароматического углеводорода всегда восстанавливается легче исходного углеводорода R , в случае неальтернантного углеводорода, благодаря эффекту полярности молекулы, может потерять силу. Видимо, по этой причине азулен восстанавливается легче радикала RH^\cdot азулена.

Широко дискутировался вопрос о возможности корреляции величин $E_{1/2}$, ароматических углеводородов с энергиями паралокализации^{123—130}. Начало дискуссии было положено Басу и Бхаттакария¹²³, которые, опираясь на данные Вавзонека и Лейтинена¹⁴, полученные для растворов в 75 %-ном диоксане, впервые указали на возможность скоррелировать $E_{1/2}$ с энергией локализации двух электронов в пара-положении углеводорода. Основанием для такого заключения послужило то, что в 75 %-ном диоксане первая волна отвечает переносу двух электронов, и восстановление протекает, как правило, по пара-положению. Действительно, между величинами $E_{1/2}$ и энергиями паралокализации ими была найдена удовлетворительная линейная корреляция. Однако эта работа встретила серьезные возражения. Пульманы¹²⁴ исправили некоторые величины энергий паралокализации, в результате чего корреляция их с $E_{1/2}$ нарушилась. Далее они отметили, что восстановление далеко не всегда затрагивает пара-положения, и на большом числе примеров проиллюстрировали отсутствие рассматриваемого линейного соотношения. Например, энергия паралокализации в полифенилах остается примерно постоянной по мере увеличения числа бензольных ядер, тогда как $E_{1/2}$ становится менее отрицательным. Пульманы отмечают, что наблюдаемый иногда параллелизм между $E_{1/2}$ и энергией паралокализации, возможно, обусловлен тем, что энергия локализации (поляризации) часто выражается через энергию первой свободной орбитали. Возражения Гайвена¹²⁷ сводятся к тому, что, поскольку в действительности при восстановлении ароматических углеводородов два электрона переносятся стадийно, то энергия паралокализации не имеет отношения к наименее отрицательному $E_{1/2}$. Более правильно ожидать корреляции $E_{1/2}$ с энергией локализации электрона в отдельном положении, и такая корреляция действительно оказывается удовлетворительной¹²⁷. В настоящее время корреляции величин $E_{1/2}$ с энергиями паралокализации не получили признания.

Аналогично корреляции $E_{1/2}$ волн восстановления ароматических углеводородов с корнем a_{n+1} хюккелевского векового уравнения для первой вакантной молекулярной орбитали была найдена корреляция $E_{1/2}$ волн окисления с корнем a_n для верхней занятой связывающей орбитали¹³¹. Экспериментальные величины $E_{1/2}$ окисления были взяты из работы Лунда⁹³. Удовлетворительная корреляция наблюдалась (рис. 7) несмотря на то, что волны отвечают двухэлектронному окислению и, как было показано позднее⁶², это окисление протекает необратимо вследствие быстрых последующих превращений катион-радикалов.

Так как для альтернантных углеводородов вакантные и занятые орбитали расположены симметрично относительно атомной орбитали, т. е. $a_n = -a_{n+1}$, то существует линейное соотношение между $E_{1/2}$ окисления и $E_{1/2}$ восстановления альтернантных углеводородов¹³¹. Эта корреляция важна потому, что она дает возможность выявить особенности поведения неальтернантных углеводородов, которые еще сильнее выпадают из этой корреляции (рис. 8), чем из линейного соотношения между $E_{1/2}$ восстановления или окисления и a_{n+1} или a_n .

Величины $E_{1/2}$ волн восстановления использовались для нахождения сродства молекул ароматических углеводородов к электрону, которое отождествляется с энергией первой вакантной орбитали. Впервые эту возможность рассмотрел Лайонс¹³². Вывод соотношения между $E_{1/2}$ и сродством к электрону (\bar{A}) мы возьмем из работы Матсена¹³³.

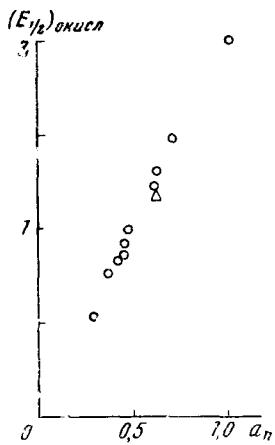


Рис. 7

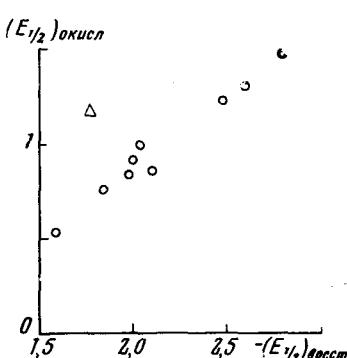
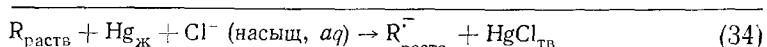
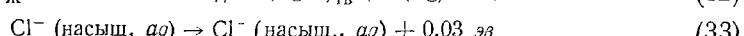
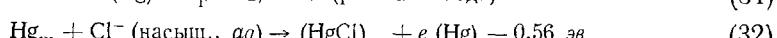
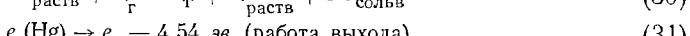
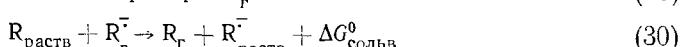


Рис. 8

Рис. 7. График $(E_{1/2})_{\text{окисл}}, a_p$ для альтернативных углеводородов (кружочки) и флуорантена (треугольник) (по¹³¹)

Рис. 8. Связь между $(E_{1/2})_{\text{окисл}}$ и $(E_{1/2})_{\text{восст}}$ (по¹³¹)

Электродные процессы при измерении $E_{1/2}$ восстановления относительно насыщенного каломельного электрода условно разбиваются на следующие стадии:



$$E_{1/2} = A + \Delta G_{\text{сольв}}^0 - 5,07 \equiv A' - 5,07 \text{ (эв)} \quad (35)$$

Разность свободной энергии сольватации $\Delta G_{\text{сольв}}^0$ в основном определяется свободной энергией сольватации иона, и она может быть вычислена по уравнению Борна:

$$\Delta G_{\text{сольв}}^0 \approx 27,2 \left(1 - \frac{1}{D} \right) \frac{a_0}{r} \text{ (эв)}, \quad (36)$$

где r — это средний радиус иона, a_0 — боровский радиус и D — диэлектрическая постоянная. В первом приближении r пропорционален кубическому корню из числа бензольных колец в молекуле (p). Следовательно, при $p \rightarrow \infty$ (графит) $\Delta G_{\text{сольв}}^0 \rightarrow 0$ и $A' \rightarrow A$.

Так как между $E_{1/2}$ и a_{n+1} существует линейное соотношение, то должно существовать линейное соотношение также между A' и a_{n+1} . Такое линейное соотношение действительно наблюдается (рис. 9). Экстраполируя прямую A' , a_{n+1} на $a_{n+1} = 0$ (графит), получили A для графита (3,8 эв). Отсюда следует, что для графита $E_{1/2} = -1,27$ в. Это значение, очевидно, слишком отрицательное. Другими методами для графита определено $A = 4,39$ эв ($E_{1/2} = -0,68$). Наконец, из корреляции величин A со спектральными характеристиками для графита $A = 4,8$ эв ($E_{1/2} = -0,27$ в). Непосредственных измерений потенциалов восстановления графита нет, но в этой связи стоит упомянуть, что пониженные выходы по току при восстановлении бензола электролитически генерируемым на графите металлическим литием объяснялись частичным расходом электричества на гидрирование графита⁴⁴. Предположение это подтверждается значительной эрозией графитового катода в отличие от угольного¹³⁴.

Если величины A рассчитать, то путем сопоставления их с величинами $E_{1/2}$ можно оценить энергию сольватации $\Delta G_{\text{сольв}}^0$ ¹³⁵. Таким способом было установлено, что $\Delta G_{\text{сольв}}^0$, как правило, убывает с увеличением числа бензольных ядер в молекуле ароматического соединения. Для оценки энергий сольватации большое значение имеет измерение сродства молекул к электрону в газовой фазе. Вентворт и Бекер¹³⁶ предложили способ, основанный на измерении констант равновесия захвата газообразными молекулами тепловых электронов в детекторе, нашедшем применение в газовой хроматографии, и отметили хорошее соответствие между величинами A и $E_{1/2}$.

$E_{1/2}$, анодных волн окисления используются¹³³ для определения потенциалов ионизации (I), т. е. энергии, необходимой для отрыва наименее прочно связанного электрона (для удаления электрона с верхней занятой орбитали), поэтому потенциал ионизации равен энергии π -электрона на этой орбитали и является важной характеристикой молекул. Для графита $a_n = a_{n+1} = 0$ и $\Delta G_{\text{сольв}}^0 = 0$ и $A = 1$. Теория предсказывает, что для альтернантных углеводородов энергия ионизации и сродство к электрону должны быть симметричны относительно рабочей функции графита (A).

Мы видели, что величины $E_{1/2}$ восстановления и окисления содержат информацию об энергетических уровнях молекул с обобщенными π -электронными системами. Такую же информацию несут в себе спектры поглощения, вследствие чего должна существовать связь между величинами $E_{1/2}$ и спектральными характеристиками ароматических углеводородов. Впервые на такую связь обратили внимание Уотсон и Матсен¹³⁷. При поглощении световой энергии молекула возбуждается, что выражается в переходе электрона с одной из занятых орбит на выше расположенную свободную. Переискок с наименьшей энергией в основном состоянии молекулы происходит с первой занятой орбиты на нижнюю вакантную орбиту. Для альтернантных углеводородов $a_n = -a_{n+1}$ и для энергий рассматриваемых орбит можно написать

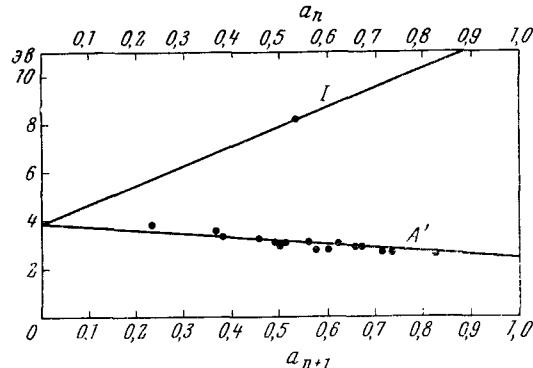
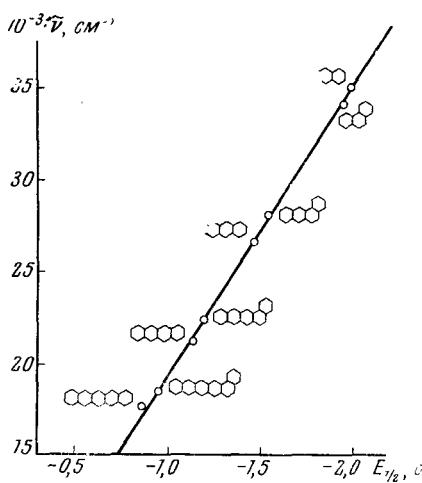


Рис. 9. Зависимость потенциала ионизации (I) от энергии верхней занятой орбитали (коэффициент a_n) и кажущегося сродства к электрону (A') от энергии нижней вакантной орбитали (коэффициент a_{n+1}) для ряда углеводородов с конденсированными кольцами (по¹³³)

$a + a_n\beta$ и $a - a_{n+1}\beta$. Разность энергий этих двух орбит, равная энергии возбуждения $h\nu$, равна:

$$h\nu = -(a_n + a_{n+1})\beta = -2a\beta \quad (37)$$

Так как между a_{n+1} и $E_{1/2}$ существует линейное соотношение, то должно существовать линейное соотношение между $E_{1/2}$ и частотой самой длинноволновой полосы поглощения. Такая корреляция действительно наблюдалась (см. рис. 10)¹³⁷. Она явилась предметом многочисленных исследований^{33, 39, 40, 84, 93, 96, 97, 99, 100, 102, 109, 112, 119, 138—140}. Наклон прямой $E_{1/2}$, E_ν должен быть равен двум.



показали, что и незамещенные неполярные ароматические углеводороды смещают максимум электрокапиллярной кривой в отрицательную сторону и преимущественно адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртутного электрода. Это навело на мысль, что отмеченные аномалии связаны с адсорбционными характеристиками самих ароматических колец, а не полярных заместителей. Действительно, адсорбируемость ароматических углеводородов на положительно заряженной поверхности растет в ряду бензол, нафталин, фенантрен, т. е. при увеличении числа бензольных колец. Напротив, гидрированные бензол и нафталин (циклогексан и декалин) адсорбируются преимущественно на отрицательно заряженной поверхности ртути и смещают максимум электрокапиллярной кривой в анодном направлении, что характерно для адсорбции ароматических соединений¹⁵¹.

Было высказано предположение, что при адсорбции ароматических углеводородов на положительно заряженной поверхности ртути существенное значение имеет взаимодействие системы π-электронов молекулы углеводорода с положительными зарядами поверхности ртути с частичным переходом положительного заряда на ароматическое ядро. Такое взаимодействие возможно только при плоской ориентации молекул ароматических углеводородов в адсорбированном состоянии. Расчет предельных адсорбций (Γ_∞) бензола, нафталина и фенантрена на ртути из электрокапиллярных измерений показал, что Γ_∞ с ростом числа бензольных колец уменьшается, а потому площадь на одну молекулу адсорбата увеличивается¹⁵². Тем самым была доказана справедливость предположения о плоской ориентации молекул адсорбированных ароматических углеводородов.

Доказательства специфического поведения ароматических углеводородов при адсорбции на ртути содержатся также в работе Бломгрена, Бокриса и Еша¹⁵⁴, в которой на большом числе объектов исследована зависимость адсорбируемости органического соединения от энергии сольватации (от растворимости). Из установленной закономерности выпадают ароматические соединения, что также трактуется как результат влияния π-электронного взаимодействия молекул таких соединений с поверхностью ртути.

Взаимодействие это настолько значительно, что оно не устраняется полностью при введении в молекулу ароматического углеводорода положительного заряда. Например, при переходе от анилина (нейтральная среда) к катиону анилинию (кислая среда) адсорбция при положительных зарядах поверхности резко ослабляется вследствие электростатического отталкивания, но не устраняется полностью^{155, 156}, причем адсорбированное количество почти не зависит от потенциала электрода в довольно широком интервале ($\sim 1 \text{ в}$)¹⁵⁷.

Герович предположил¹⁵¹, что образование адсорбционного слоя из молекул ароматического углеводорода, ориентированных параллельно поверхности ртути, не должно сопровождаться значительными изменениями емкости. Он подкрепил это предположение тем, что наклон восходящих ветвей опытных электрокапиллярных кривых растворов ароматических углеводородов практически такой же, как в растворе индифферентного электролита (рис. 11).

Прямые измерения дифференциальной емкости показали, что при самых положительных зарядах поверхности дифференциальная емкость в растворах индифферентного электролита и ароматического углеводорода совпадает¹⁵⁸. Более того, в кислых растворах анилина, из которых происходит адсорбция катиона анилина, C, E -кривые совпадают во всем интервале потенциалов¹⁵⁹. Рассчитанные C, E -кривые не-

совпадают с опытными в области положительных зарядов поверхности вследствие неучета π -электронного взаимодействия^{160, 161}. Если в молекулах ароматических соединений атомы водорода заменить на атомы фтора с высоким сродством к электрону, то π -электронное взаимодействие ослабляется настолько, что оно уже не является определяющим фактором при адсорбции на ртути^{162, 163}.

В некоторых условиях на C, E -кривых ароматических углеводородов при положительных зарядах поверхности наблюдаются пики, которые, однако, не соответствуют протеканию процесса адсорбции — десорбции (в отличие от катодных пиков). Возникновение этих пиков связывается с переориентацией молекул ароматического углеводорода, т. е. с переходом от плоской ориентации

при положительных зарядах поверхности к ориентации, близкой к вертикальной при отрицательных зарядах поверхности^{158, 160}. Явление это не было обнаружено менее чувствительным методом измерения электрокапиллярных кривых.

Изложенные здесь представления использовались при рассмотрении адсорбции ароматических углеводородов на других металлах: на кадмии¹⁶⁴, золоте¹⁶⁵, железе, никеле, меди и платине¹⁶⁶. Исследование особенностей адсорбции органических соединений на металлах может быть полезным при выявлении ароматических свойств¹⁶⁷.

В заключение необходимо отметить, что работы по полярографии

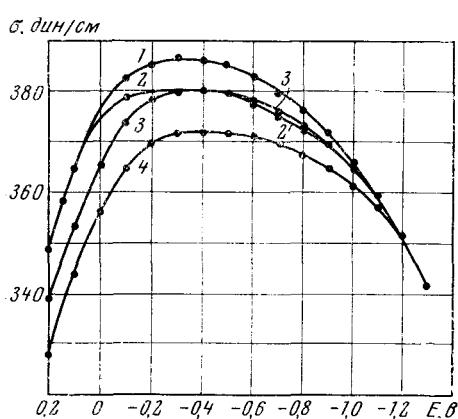


Рис. 11. Электрокапиллярные кривые ароматического углеводорода (нафталина) в этиловом спирте: 1 — этиловый спирт + 0,1 M NH_4NO_3 ; 2 — 0,3 M декалин; 3 — 0,05 M нафталин; 4 — 0,3 M нафталин (по¹⁶¹)

фии ароматических углеводородов оказали большое влияние на всю область полярографии органических соединений. В настоящее время при исследовании механизма восстановления органических соединений широко применяются аprotонные среды для расщепления многостадийных процессов на отдельные стадии и выявление обратимых элементарных актов; действие добавок доноров протонов к аprotонным средам используется для определения основности исходных молекул, радикалов и анион-радикалов; перемноготочковая полярография позволяет проводить более строгую проверку обратимости стадий переноса электрона и измерения констант скоростей этих процессов; сочетание полярографии с методом ЭПР спектроскопии находит применение для электрохимического получения и исследования свойств радикальных частиц. При исследовании механизма окисления органических соединений используется опыт исследования окисления ароматических углеводородов (ацетонитрил как растворитель, врачающийся платиновый микроэлектрод, быстрые импульсы потенциала). Большое распространение получило построение корреляционных зависимостей полярографических характеристик от молекулярных констант, рассчитанных квантовохимическими методами.

На основании обзора литературы по полярографии ароматических углеводородов можно наметить несколько недостаточно изученных вопросов, работа над которыми представляется наиболее перспективной.

1. Систематические исследования направления электрохимического восстановления различных ароматических углеводородов, роли природы растворителя и индифферентного электролита (образование ионных пар и комплексов).
2. Углубленное исследование механизма окисления ароматических углеводородов.
3. Изучение механизма восстановления ароматических углеводородов в сильно кислых средах.
4. Исследование корреляционных зависимостей, особенно аномальных (неальтернатные углеводороды, соединения, молекулы которых некопланарны, и т. п.) на основе более точных квантовохимических вычислений.
5. Создание теории адсорбции ароматических углеводородов на металлах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Вольгин, Усп. химии, **29**, 298 (1960).
2. Э. Страйтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965.
3. Z. R. Grabowski, Proc. Polarogr. Conf., Warsaw, PWN, 1957, стр. 91.
4. P. H. Given, M. E. Peover, Advances in polarography, Pergamon Press, 3, 948 (1960).
5. G. J. Hoijtink, Ric. sci., **30**, Suppl. 5 (Contributi teor. sper. polarography), 217 (1960).
6. G. Le Guillantop, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 2359.
7. S. Wawzonek, Talanta, **12**, 1229 (1965).
8. Я. П. Страндън, Э. С. Левин, в сб. Успехи электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1966, стр. 82.
9. M. E. Peover, Electroanalytical Chemistry, M. Dekker, N. Y., **2**, 1 (1967).
10. С. И. Жданов, см.⁸ стр. 144.
11. M. von Stackelberg, P. Weber, Ztschr. Elektrochem., **56**, 806 (1952).
12. M. von Stackelberg, в книге: E. Müller, Methoden der Organischen Chemie, Band III; «Physikalische Forschungsmethoden», Teil 2, Stuttgart, 1955, стр. 255.
13. H. A. Laitinen, S. Wawzonek, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1765 (1942).
14. S. Wawzonek, H. A. Laitinen, Там же, **64**, 2365 (1942).
15. S. Wawzonek, J. Wang Fan, Там же, **68**, 2541 (1946).
16. S. Wawzonek, E. W. Blaha, R. Berkey, M. E. Runner, J. Electrochem. Soc., **102**, 235 (1955).
17. S. Wawzonek, D. Waerring, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2067 (1959).
18. S. Wawzonek, R. C. Duty, Rev. Polarogr. Japan, **11**, 1 (1963).
19. F. Goulden, F. L. Warren, Biochem. J., **42**, 420 (1948).
20. M. von Stackelberg, W. Stracke, Ztschr. Elektrochem., **53**, 118 (1949).
21. А. Г. Поздеева, А. Г. Волков, Ж. прикл. химии, **25**, 1058 (1952).
22. G. J. Hoijtink, J. van Schooten, Rec. trav. chim., **71**, 1089 (1952).
23. G. J. Hoijtink, J. van Schooten, Там же, **72**, 903 (1953).
24. Т. И. Горных, А. Г. Поздеева, Ж. прикл. химии, **27**, 118 (1954).
25. G. J. Hoijtink, J. van Schooten, E. de Boer, W. J. Aalbersberg, Rec. trav. chim., **73**, 355 (1954).
26. G. J. Hoijtink, Там же, **73**, 895 (1954).
27. G. J. Hoijtink, Там же, **74**, 1525 (1955).
28. А. А. Петров, В. П. Петров, ЖХХ, **29**, 3987 (1959).
29. Т. Фуено, К. Асада, К. Могокума, J. Furukawa, J. Polymer Sci., **40**, 511 (1959).
30. Т. Фуено, К. Асада, К. Могокума, J. Furukawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1003 (1959).
31. L. H. Klemm, C. D. Lind, J. T. Spence, J. Org. Chem., **25**, 611 (1960).
32. А. Г. Поздеева, Ж. прикл. химии, **34**, 1842 (1961).
33. L. H. Klemm, A. J. Kohlik, K. B. Desai, J. Org. Chem., **28**, 625 (1963).
34. L. H. Klemm, A. J. Kohlik, Там же, **28**, 2044 (1963).
35. R. E. Burdett, B. E. Gordon, Analyt. Chem., **19**, 843 (1947).
36. K. Schwabe, E. Schmidt, Ztschr. phys. Chem., Sonderheft, 1958, 278.
37. G. J. Hoijtink, J. van Schooten, Rec. trav. chim., **72**, 691 (1953).
38. А. Г. Стромберг, А. Г. Поздеева, ЖХХ, **20**, 54 (1950).
39. I. Bergman, Trans. Faraday Soc., **50**, 829 (1954).

40. I. Bergman, Там же, **52**, 690 (1956).
 41. I. Bergman, *Experientia*, **18**, 46 (1962).
 42. R. J. Crawford, S. Levine, R. M. Elofson, R. B. Sandin, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3153 (1957).
 43. L. Silverman, W. G. Bradshaw, M. E. Shideler, *Analyt. Chem.*, **31**, 1669 (1959).
 44. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 425 (1963).
 45. P. H. Given, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2684.
 46. D. E. G. Austen, P. H. Given, D. J. E. Ingram, M. E. Peover, *Nature*, **182**, 1784 (1958).
 47. A. C. Aten, C. Büthker, G. J. Hoijtink, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 324 (1956).
 48. A. C. Aten, G. J. Hoijtink, *Ztschr. phys. Chem., N. F.*, **21**, 192 (1959).
 49. P. H. Given, M. E. Peover, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 385.
 50. P. H. Given, M. E. Peover, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 3195 (1960).
 51. A. C. Aten, G. J. Hoijtink, *Advances in Polarography*, Pergamon Press, **2**, 777 (1960).
 52. Å. Streitwieser, мл., I. Schwager, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2316 (1962).
 53. W. Kemula, J. Kornacki, *Roczniki Chem.*, **36**, 1835 (1962).
 54. W. Kemula, J. Kornacki, Там же, **36**, 1849 (1962).
 55. W. Kemula, J. Kornacki, Там же, **36**, 1857 (1962).
 56. P. G. Grodzka, P. J. Elving, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 231 (1963).
 57. G. J. Hoijtink, *Ztschr. phys. Chem., N. F.*, **45**, 248 (1965).
 58. J. M. Fritsch, Th. P. Layloff, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1724 (1965).
 59. J. M. Bonnier, A. Braquet, M. Gelus, *C. r.*, **260**, 2501 (1965).
 60. K. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1058 (1967).
 61. A. C. Allison, M. E. Peover, T. A. Gough, *Nature*, **197**, 764 (1963).
 62. B. Case, N. C. Hush, R. Parsons, M. E. Peover, *J. Electroanalyt. Chem.*, **10**, 360 (1965).
 63. J. Perichon, R. Buvet, *Electrochim. Acta*, **9**, 587 (1964).
 64. A. MacColl, *Nature*, **163**, 178 (1949).
 65. L. H. Chopard-dit-Jean, E. Heilbronner, *Helv. chim. acta*, **36**, 144 (1953).
 66. G. J. Hoijtink, E. de Boer, P. H. van der Meij, W. P. Weijland, *Rec. trav. chim.*, **74**, 277 (1955).
 67. G. J. Hoijtink, E. de Boer, P. H. van der Meij, W. P. Weijland, Там же, **75**, 487 (1956).
 68. P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. H. Schreurs, Там же, **76**, 813 (1957).
 69. P. Balk, S. de Bruin, G. J. Hoijtink, Там же, **76**, 860 (1957).
 70. P. Balk, S. de Bruin, G. J. Hoijtink, *Molekular Phys.*, **1**, 151 (1958).
 71. G. J. Hoijtink, P. H. Vander Meij, *Ztschr. physik. Chem., N. F.*, **20**, 1 (1959).
 72. J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, **1947**, № 1, 11.
 73. Б. Эршлер, *Disc. Faraday Soc.*, **1947**, № 1, 269.
 74. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, М., 1957, стр. 179.
 75. A. C. Aten, J. Dieleman, G. J. Hoijtink, *Disc. Faraday Soc.*, **1960**, № 29, 182.
 76. R. Dietz, M. E. Peover, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3535 (1966).
 77. T. A. Gough, M. E. Peover, *Polarography 1964*, MacMillan, 1966, Т. 2, стр. 1017.
 78. K. Möbius, M. Plato, *Naturforsch.*, **19a**, 1240 (1964).
 79. G. J. Hoijtink, *Rec. trav. chim.*, **76**, 869 (1957).
 80. G. J. Hoijtink, Там же, **76**, 885 (1957).
 81. В. Д. Безуглый, Теория и практика полярографического анализа, «Штиинца», Кишинев, 1962, стр. 12.
 82. В. Д. Безуглый, в сб. Методы анализа химических реагентов и препаратов, М., вып. 3, 1962, стр. 7.
 83. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, Изд. Харьковского университета, 1964, стр. 8.
 84. I. Bergman, *Experientia*, **18**, 46 (1962).
 85. I. Bergman, см. 77, стр. 925.
 86. P. G. Grodzka, P. J. Elving, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 225 (1963).
 87. Л. Я. Хейфец, В. Д. Безуглый, Тезисы сообщений на пятом совещании по электрохимии органических соединений, М., 1964, стр. 35.
 88. M. E. Peover, J. D. Davis, см. 77, стр. 1003.
 89. G. J. Hoijtink, W. P. Weijland, *Rec. trav. chim.*, **76**, 836 (1957).
 90. W. Ij. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor, W. P. Weijland, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3049.
 91. W. Ij. Aalbersberg, E. L. Mackor, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1351 (1960).

92. T. Takamura, K. Takamura, *Ztschr. physik. Chem.*, N. F., **35**, 146 (1962).
93. H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1323 (1957).
94. J. D. Voorhies, N. H. Furman, *Analyt. Chem.*, **31**, 381 (1959).
95. J. W. Loveland, G. R. Dimeler, Там же, **33**, 1196 (1961).
96. A. Stanieda, *Ztschr. phys. Chem.*, N. F., **33**, 170 (1962).
97. E. S. Pysh, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2124 (1963).
98. K. E. Friend, W. E. Ohnesorg, *J. Org. Chem.*, **28**, 2435 (1963).
99. A. Zweig, W. G. Hodgson, W. H. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4124 (1964).
100. A. Zweig, J. E. Lancaster, M. T. Neglia, W. H. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4130 (1964).
101. W. C. Neikam, M. M. Desmond, Там же, **86**, 4811 (1964).
102. C. Parkanyi, R. Zahradník, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 4287 (1965).
103. L. Eberson, K. Nyberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1686 (1966).
104. J. Phelps, K. S. V. Santhanam, A. J. Bard, Там же, **89**, 1752 (1967).
105. J.-P. Billon, G. Cauquis, J. Raison, I. Tribaut, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 199.
106. H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 491 (1957).
107. R. Zahradník, C. Parkanyi, *Talanta*, **12**, 1289 (1965).
108. L. E. Lyons, *Research (London)*, **2**, 587 (1949).
109. A. Pullman, B. Pullman, G. Berthier, *Bull. soc. chim. France*, **1950**, 591.
110. H. W. Sternberg, R. E. Markby, I. Wender, D. M. Mohilner, *J. Electro-chem. Soc.*, **113**, 1060 (1966).
111. R. Pointeau, J. de Villepin, С. г., **245**, 1725 (1957).
112. L. H. Klemm, W. C. Solomon, A. J. Kohlik, *J. Org. Chem.*, **27**, 2777 (1962).
113. O. Chalvet, I. Jano, С. г., **259**, 1867 (1964).
114. I. Jano, *Cahiers de Physique*, **20**, 1 (1966).
115. R. Bhattacharya, S. Basu, *Naturwiss.*, **45**, 208 (1958).
116. T. Fueno, K. Morokuma, J. Furukawa, *Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ.*, **36**, 87 (1958).
117. F. T. Wallenberger, *Experientia*, **16**, 83 (1960).
118. R. Pointeau, *Ann. Chim.*, **7**, 669 (1962).
119. R. Zahradník, J. Michl, J. Koutecký, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4998.
120. C. Parkanyi, R. Zahradník, *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, kl. Chem., Geol. Biol.*, **1964**, № 1, 368.
121. J. M. Bonnier, A. Braguet, M. Gelus, С. г., **260**, 2501 (1965).
122. С. И. Жданов, *ЖХХ*, **39**, 1685 (1969).
123. S. Basu, R. Bhattacharya, *J. Chem. Phys.*, **25**, 596 (1956).
124. A. Pullman, B. Pullman, С. г., **243**, 1632 (1956).
125. J. I. Fernandez-Alonso, R. Domingo, *Nature*, **179**, 829 (1957).
126. S. Basu, R. Bhattacharya, Там же, **180**, 143 (1957).
127. P. H. Given, Там же, **181**, 1001 (1958).
128. R. Bhattacharya, S. Basu, *Naturwiss.*, **45**, 208 (1958).
129. R. Bhattacharya, S. Basu, Там же, **45**, 361 (1958).
130. H. J. Gardner, *Nature*, **183**, 320 (1959).
131. G. J. Hoijtink, *Rec. trav. chim.*, **77**, 555 (1958).
132. L. E. Lyons, *Nature*, **166**, 193 (1950).
133. F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **24**, 602 (1956).
134. P. H. Given, M. E. Peover, *Fuel*, **39**, 463 (1960).
135. R. M. Hedges, F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **28**, 950 (1958).
136. W. E. Wentworth, R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4263 (1962).
137. A. T. Watson, F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1305 (1950).
138. С. В. Горбачев, С. Ф. Белевский, *ЖФХ*, **31**, 1656 (1957).
139. З. Р. Грабовски, *ЖФХ*, **33**, 728 (1958).
140. I. C. Lewis, H. Leibbecki, S. L. Bushong, U. S. Dept Com., Office Tech. Serv. AD 426666 (1963); С. А., **61**, 6758b (1964).
141. L. H. Klemm, D. Reed, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints*, **3**, 143 (1958); С. А., **54**, 21931b (1960).
142. H. F. Martin, B. J. Gudzinowicz, *Nature*, **200**, 69 (1963).
143. K. Moebius, *Naturforsch.*, **20a**, 1093 (1965).
144. K. Moebius, Там же, **20a**, 1102 (1965).
145. A. C. Allison, M. E. Peover, T. A. Gough, *Nature*, **197**, 764 (1963).
146. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Современные аспекты электрохимии, «Мир», М., стр. 170.
147. A. Frumkin, *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften*, **7**, 235 (1928).
148. A. N. Frumkin, D. U. Williams, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **15**, 400 (1929).
149. М. А. Герович, *ДАН СССР*, **96**, 543 (1954).
150. М. А. Герович, О. Г. Ольман, *ЖФХ*, **28**, 19 (1954).
151. М. А. Герович, *ДАН*, **105**, 1278 (1955).

152. М. А. Герович, Г. Ф. Рыбальченко, *ЖФХ*, **32**, 109 (1958).
153. М. А. Герович, Труды четвертого совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 139.
154. E. Blomgren, J. O'M. Bockris, C. Jesch, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2000 (1961).
155. М. А. Герович, Н. С. Поляновская, Научн. докл. высш. школы, Хим. и хим. технол., 1958, № 4, 651.
156. А. Н. Фрумкин, Р. И. Каганович, Э. С. Бит-Попова, *ДАН*, **141**, 670 (1961).
157. E. Blomgren, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1475 (1959).
158. Б. Б. Дамаскин, И. П. Мишутишкина, В. М. Герович, Р. И. Каганович. *ЖФХ*, **38**, 1797 (1964).
159. С. Л. Дяткина, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, **2**, 1340 (1966).
160. Л. Д. Клюкина, Б. Б. Дамаскин, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1022.
161. Б. Б. Дамаскин, В. М. Герович, И. П. Гладких, Р. И. Каганович, *ЖФХ*, **38**, 2495 (1964).
162. В. А. Кузнецов, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, **1**, 1153 (1965).
163. Б. Б. Дамаскин, М. М. Андрусев, В. М. Герович, Р. И. Каганович, Там же, **3**, 667 (1967).
164. А. В. Памфилов, В. С. Кузуб, Укр. хим. ж., **28**, 528 (1962).
165. H. Dahms, M. Green, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1075 (1963).
166. J. O'M. Bockris, M. Green, D. A. Swinkels, Там же, **111**, 743 (1964).
167. В. Ш. Цвениашвили, С. И. Жданов, З. В. Тодрес, Электрохимия (в печати).

Институт электрохимии АН СССР,
Москва