УДК 541.13:621.383

В.Н. СТАЦЮК, Е.А. МАМБЕТКАЗИЕВ

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНСТАНТ ПРОТОНИРОВАНИЯ 2,2′-ДИПИРИДИЛА, АДСОРБИРОВАННОГО НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

По изменению ёмкости двойного электрического слоя и потенциала $E_{1/2}$ катодной волны Eu^{3+} на р.к.э. в растворах хлорида и перхлората натрия в присутствии 2,2′-дипиридила определена константа протонирования 2,2′-дипиридила, адсорбированного на электроде ($K^S_{Hdipy^+}$) от pH раствора. Обсуждена зависимость констант $K^S_{Hdipy^+}$ от E; адсорбционная способность протонированной и основной форм 2,2′-дипиридила, их ориентация от заряда поверхности электрода, а также способность образовывать ионные пары в объеме и на поверхности электрода.

Электрохимическая активность многих органических поверхностно-активных веществ зависит от природы материала электрода, строения двойного электрического слоя и других факторов. Однако недостаточно изученными остаются кислотно-основные взаимодействия, протекающие на поверхности электрода с участием основной и протонированной форм органических веществ. В этой связи большое внимание отводится определению констант протонирования или констант кислотной диссоциации этих веществ на поверхности электрода. В работах Майрановского [1,2] для пиридина и его метилпроизводных определены константы протонирования пиридина на поверхности электрода $K^s_{HPY^+}$ по изменению ёмкости двойного электрического слоя ртутного электрода в растворах с разной природой и концентрацией фонового электролита в зависимости от pH, где

$$K^S_{HPY^+} = [HPY^+]^S \Big/ [PY]^S \cdot [H^+]^S \qquad (1)$$

Показано, что константа протонирования пиридина $K^s_{HPY^+}$ отличается от константы протонирования в объеме K_{HPY^+}, согласно уравнению [1]:

$$pK^S_{HPY^+} = K_{HPY^+} \frac{\beta_{HPY^{++}} \cdot \Gamma^\infty_{HPY^+}}{\beta_{PY} \cdot \Gamma^\infty_{PY}} \approx K_{HPY^+} \cdot \frac{\beta_{HPY^+}}{\beta_{PY}}, \qquad (2)$$

где β_{HPY^+} и β_{PY} – адсорбируемость протонированной и основной форм; $\Gamma^\infty_{HPY^+}$ и Γ^∞_{PY} – количество

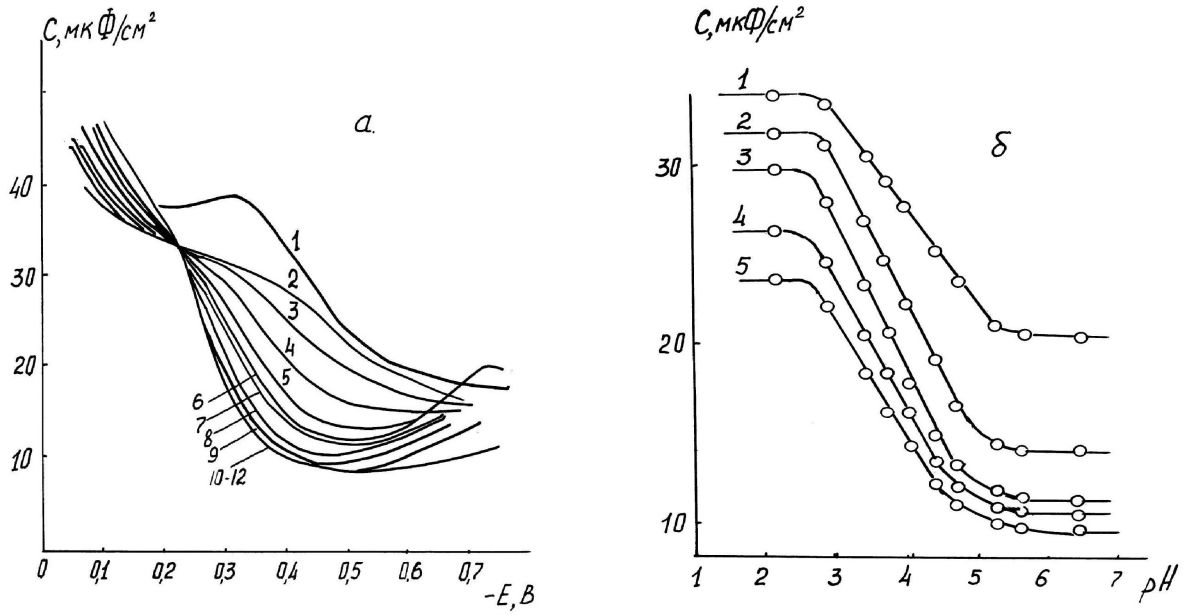

Рис.1. а – кривые дифференциальной емкости р.к.э. на фоне 0,1 М NaCl (кривая 1) + 10^{-2}М dipy при разных pH: 2-2,15; 3-2,95; 4-3,35; 5-3,70; 6-4,05; 7-4,45; 8-4,70; 9-5,00; 10-5,25; 11-6,0; 12-6,50; б – изменение емкости р.к.э. в растворе 0,1 М NaCl + 10^{-2}Mdipy от pH для различных потенциалов: 1-0,34 2-0,35; 4-4,00; 5-5,50

адсорбированного вещества на 1см^2 поверхности электрода при монослойном заполнении.

Особый интерес представляет определение констант протонирования (кислотной диссоциации) для гетероциклического амина 2,2/-дипиридила в адсорбируемом состоянии. Эти сведения представляют как самостоятельный интерес, позволяющий установить роль двойного электрического слоя (Ψ -эффект) в условиях конкурентной адсорбции основной и протонированной форм 2,2/-дипиридила, роль р-электронов ароматических колец на изменение ориентации в адсорбированном состоянии, особенности образования ионных пар в объёме раствора и на поверхности электрода, так и оценить возможные сходные явления, наблюдающиеся при адсорбции комплексов металлов с разным составом внутренней и внешней координационных сфер.

Экспериментальная часть

Электрохимические исследования проводили в трехлектродной, герметичной, термостатированной при 25^{0}С ячейке из стекла «пирекс». Рабочим электродом служил ртутный капающий электрод (р.к.э.) с периодом капания t = 4,0 с и скоростью вытекания ртути m = 1,55 мг/с. В качестве вспомогательного электрода была использована донная ртуть. Потенциалы, приведенные в статье, измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ -1М с потенциалом относительно нормального водородного электрода (196±1) мВ. Для снятия ёмкостных кривых использовали полярограф ПУ-1 с фиксацией их на самописце Н-301. Реактивы имели классификацию «ос.ч.» и «х.ч», 2,2/-дипиридил производства фирмы «Reanal» - «ч.д.а.».

Результаты и обсуждение

На рис.1а приведены кривые дифференциальной емкости ртутного капающего электрода (р.к.э.) в растворе 0,1М NaCl + 10^{-2}М dipy при разных pH раствора. Согласно рис.1а при низких значениях pH от 2,0 до 2,5 (кривые 1,2) ёмкость электрода от Е = -0,3 В до потенциалов фарадеевского тока электровосстановления протонированной формы дипиридила (H_{dipy}^+) изменяется незначительно. Однако при более высоких значениях pH ёмкость р.к.э. в исследуемом растворе заметно понижается, расширяется область потенциалов отсутствия фарадеевского тока. По достижению pH среды близкой к нейтральной ёмкость р.к.э. перестает зависеть от pH (рис.1а, кривые 10-12). В этих же условиях в области по-

тенциалов более отрицательных, чем 0,6 В наблюдается некоторое увеличение ёмкости, обусловленное изменением ориентации адсорбированных на поверхности электрода молекул 2,2/-дипиридила [3,4]. Следует отметить, что при потенциалах более положительных, чем -0,2 В, с увеличением pH наблюдается противоположная тенденция изменения ёмкости ртутного электрода.

Ионы дипиридилия $Hdipy^+$ подобно ионам пиридиния Hpy^+ [5,6] при адсорбции располагаются плоско на поверхности электрода. Однако следует иметь в виду, что плоской ориентации ионов пиридина Hpy^+ на положительно заряженной поверхности электрода могут препятствовать ионы водорода.

При адсорбции ионов дипиридилия $Hdipy^+$ ионы водорода, очевидно, в меньшей степени оказывают влияние на ориентацию $Hdipy^+$ на поверхности электрода из-за более развитой системы π-электронов двух ароматических пиридиновых колец. Согласно полученным экспериментальным данным (рис.1а) адсорбция ионов $Hdipy^+$ незначительно отражается на величине дифференциальной емкости р.к.э. в широком интервале потенциалов, отвечающих положительно и отрицательно заряженной поверхности электрода. Наблюдаемый эффект, по-видимому, можно объяснить донорно-акцепторными взаимодействиями между π-электронами пиридиновых колец и электронами металла, подобно тому, что имеет место при образовании π-комплексов. При плоском расположении на поверхности электрода катионы $Hdipy^+$ являются как бы продолжением металлической поверхности в сторону раствора. В результате этого не происходит раздвижения обкладок двойного слоя и, следовательно, его ёмкость не меняется вообще, либо изменяется очень незначительно.

Ориентация адсорбированных на поверхности молекул 2,2/-дипиридила (dipy) зависит от его концентрации в исследуемом растворе и заряда поверхности электрода. При положительном заряде поверхности электрода в результате π-электронного взаимодействия более выгодным оказывается плоское расположение молекул dipy, тогда как при отрицательном заряде и с ростом концентрации dipy в адсорбционном слое становится выгодным вертикальное положение. Этому положению способствует отталкивание свободной пары электронов у атомов азота от отрицательно заряженной поверхности ртути. Вертикальное положение молекул dipy при их адсорбции на поверхности электрода при отрицательном заряде поверхности приводит к заметному снижению емкости двойного электрического слоя.

Изменение емкости р.к.э. в исследуемом растворе от pH при заданном постоянном потенциале (E = const) в отсутствии фарадеевского тока электровосстановления протонированной или основной формы 2,2/-дипиридила представлено на рис. 1б. Согласно рис. 1б при переходе от кислых растворов, где 2,2/-дипиридил находится в виде протонированной формы ($Hdipy^+$), к нейтральным и даже щелочным растворам, в которых превалируют основная, непротонированная форма dipy, наблюдается ступенчатое изменение ёмкости в виде S-образной кривой, характерной для кислотно-основного титрования. Из этих кривых по методу Майрановского-Галюса [1,7] находим величину $pH_{1/2}$, которая соответствует изменению ёмкости р.к.э., равной половине максимальной, и, очевидно, отвечает состоянию, при котором поверхностная концентрация непротонированного 2,2/-дипиридила близка к половине её максимальной величины, наблюдаемой в щелочной среде.

Зависимость величины $pH_{1/2}$ от потенциала (рис.2а, кривая 2) имеет вид кривой с растянутым максимумом, что отражает влияние потенциала как на величину $pH_{1/2}$, так и на $\Psi^/$-потенциал (-потенциал внешней плоскости Гельмгольца).

Эта величина отличается от объемной величины $pK^S_{Hdipy^+}$ в 0,1 M NaCI [8], которая представлена на рис. 2а в виде пунктирной линии (кривая 1). Если бы адсорбция протонированной и непротонированной форм 2,2/-дипиридила была бы одинаковой, то величина $pH_{1/2}$ соответствовала бы значению $pK^S_{Hdipy^+}$ на поверхности электрода. Однако, как отмечалось выше, адсорбционная способность этих форм 2,2/-дипиридила разная, более того изменяется с изменением потенциала, поэтому при $pH = pH_{1/2}$ в общем случае $[dipy]^S$ не равна $[Hdipy^+]^S$. Под влиянием электростатического поля электрода величина pH^S у внешней плоскости Гельмгольца отличается от pH в объеме раствора и согласно уравнению равна:

$$pH^S = pH + \frac{\Psi^/ F}{2{,}3RT} \qquad (3)$$

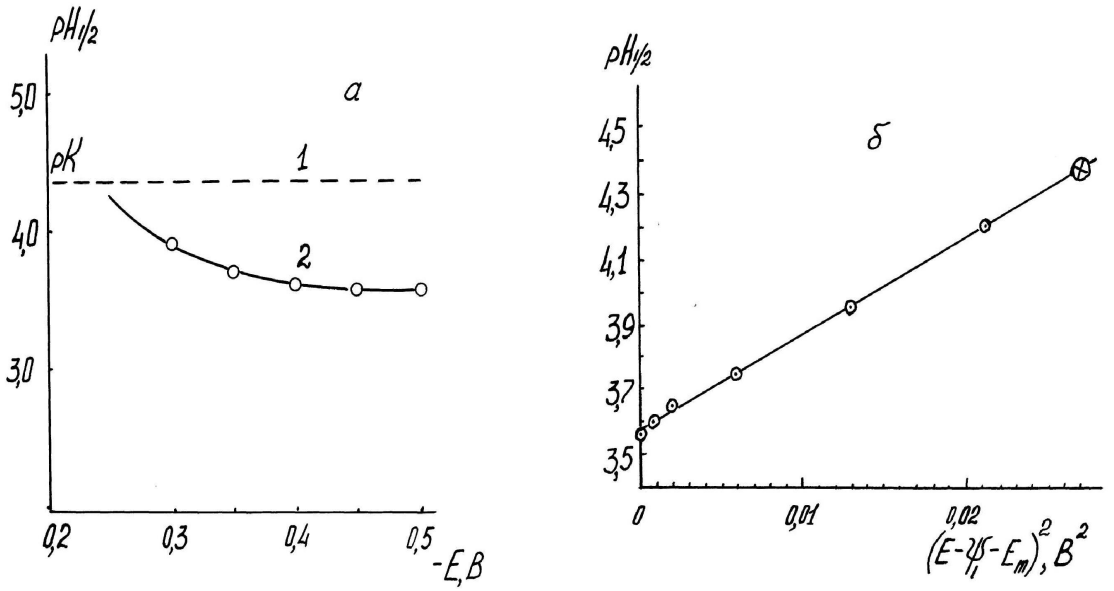

Рис.2. а – изменение $pH_{1/2}$ в объеме раствора (кривая 1) и от Е (кривая 2);
б – изменение $pH_{1/2}$ от величины $(E - \Psi^{/} - E_m)^2$

Для $pK^{S}_{Hdipy^+}$ будет справедливо уравнение:

$$pK^{S}_{Hdipy^+} \; pH_{1/2} + \frac{\Psi^{/} F}{2{,}3RT} \qquad (4)$$

$\Psi^{/}$

Между $pH_{1/2}$ и квадратом потенциала, измеренного относительно потенциала (E_m) максимальной адсорбции 2,2/-дипиридила с учетом – потенциала, существует линейная корреляция (рис.2б), позволяющая сделать вывод, что адсорбционная способность данного соединения подчиняется уравнению Фрумкина [9].

Кривые дифференциальной емкости р.к.э., полученные из раствора 0,1 М $NaClO_4$ + 10^{-2}М dipy от pH (рис.3а) во многом сходны с аналогичными кривыми в хлоридном растворе (рис.1а), однако имеет место и существенное отличие.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что С, Е кривые в 0,1 М $NaClO_4$ + 10^{-2}М dipy от pH пересекаются при ≈ -0,4 В, вблизи потенциала нулевого заряда ртутного электрода в исследуемом фоновом электролите. Для аналогичных С, Е – кривых в 0,1 М NaCl + 10^{-2}М dipy (рис.1а) подобное явление наблюдается при Е ≈ -0,2 В. Согласно рис. 3а при потенциалах более положительных, чем -0,4 В, с увеличением pH раствора емкость р.к.э. увеличивается, тогда как в области потенциалов более отрицательных, чем -0,4 В, наблюдается четко выраженная депрессия емкости, что наблюдается и в хлоридных растворах (рис.1а).

Однако при потенциалах более отрицательных, чем -0,5 В и pH > 4,0 на С, Е кривых наблюдаются пологие максимумы, которые имеют нефарадеевскую природу и обусловлены переориентацией молекул 2,2/-дипиридила, адсорбированных на электроде. При низких значениях pH исследуемого раствора (рис.3а, кривые 1,2), содержащего преимущественно протонированную форму $Hdipy^+$, емкость р.к.э. в интервале потенциалов от -0,1 до -0,7 В изменяется незначительно, без проявления максимумов переориентации. Изменение ёмкости р.к.э. в исследуемом растворе от pH при Е = -0,3 и -0,5 В приведено на рис. 3б (кривые 1,2).

Изменение емкости р.к.э. в перхлоратном растворе, содержащем 2,2/-дипиридил, от величины pH существенно отличается (рис.3б, кривые 1,2) в зависимости от заряда поверхности электрода. Значения $pH_{1/2}$ для Е=-0,3 В и Е=-0,5 В равны соответственно 4,5 и 4,7 (рис.3б). Такое отличие, очевидно, обусловлено не только разной адсорбционной способностью основной и протонированной форм 2,2/-дипиридила, но и изменением ориентации молекул на поверхности электрода в зависимости от pH, способностью к образованию ионных пар. Анионы ClO_4^- не относятся к ионам, специфически адсорбирующимся

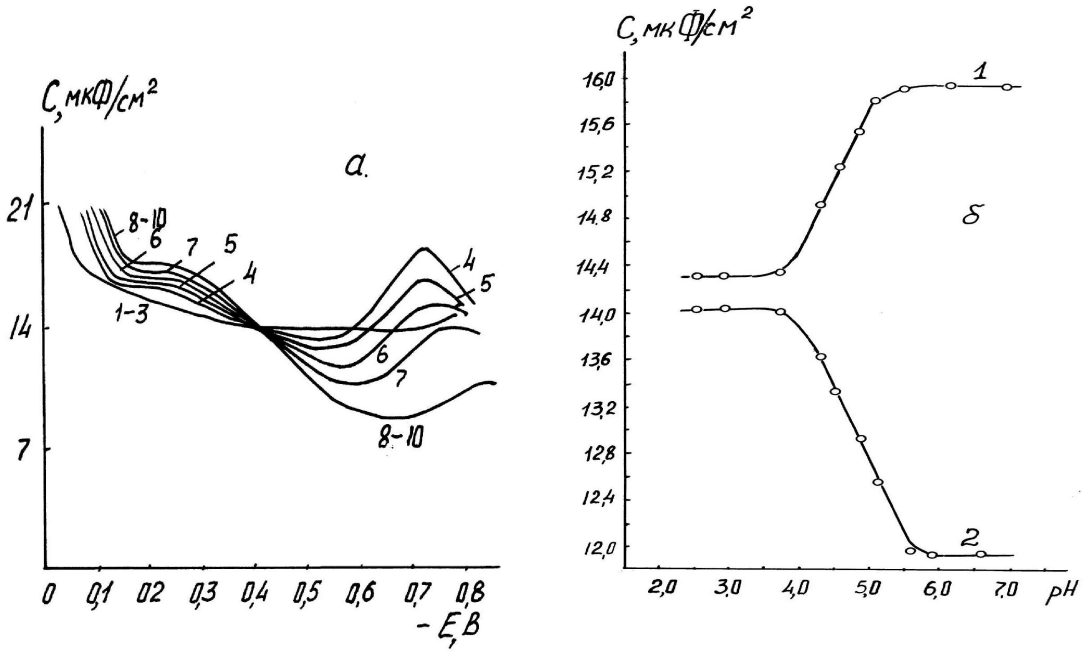

Рис.3. а – кривые дифференциальной емкости р.к.э. в растворе 0,1 М $NaClO_4$ + 10^{-2}М dipy при разных pH: 1-2,45; 2-2,85; 3-3,75; 4-4,25; 5-4,50; 6-4,75; 7-5,00; 8-5,60, 9-5,85; 10-6,60; б – изменение емкости р.к.э. в растворе 0,1 М NaCl + 10^{-2}Mdipy для E=-0,3 В (кривая 1) и E=-0,5В (кривая 2)

на ртутном электроде. Однако, обладая сравнительно небольшой энергией гидратации $-\Delta H^0_{гидр.}$ = -171,5 кДж·моль$^{-1}$ они способствуют такой ориентации молекул 2,2/-дипиридила, при которой емкость на положительно заряженной поверхности ртутного электрода увеличивается. При отрицательно заряженной поверхности электрода наблюдается противоположная тенденция.

Наблюдаемое отличие C,E кривых для р.к.э. в исследуемых растворах (рис.1а, 3а), очевидно, обусловлено разной способностью анионов Cl^- и ClO_3^- к образованию ионных пар с $Hdipy^+$. Образование ионных пар приводит к тому, что константы протонирования 2,2/-дипиридила K_{Hdipy}^+ являются эффективными величинами [10].

$$K_{Hdipy}^+ = ([H_{dipy}^+]+[H_{dipy}^+ \cdot ClO_4^-])/[H^+]\cdot[dipy] \quad (5)$$

С уменьшением концентрации фонового электролита образование ионных пар заметно понижается, поэтому K_{Hdipy}^+ в хлоридных и перхлоратных растворах практически не отличаются. Однако с увеличением концентрации фонового электролита эта величина существенно отличается. Наиболее сильно этот эффект проявляется в перхлоратных растворах. Так в растворе 0,1М $NaClO_4$ K_{Hdipy}^+ = 4,42, в 1М $NaClO_4$ K_{Hdipy}^+=4,89, а в 2М $NaClO_4$ K_{Hdipy}^+=5,33 [10].

Образование ионных пар $Hdipy^+ \cdot ClO_4^-$ обусловлено не только электростатическим эффектом, но и гидрофобными взаимодействиями, сущность которых обусловлена тем, что ионы K_{Hdipy}^+ и ClO_4^- сходным образом влияют на структуру воды. Аналогичным образом изменяются константы внешнесферной ассоциации дипиридильных комплексов металлов с анионами фонового электролита, согласно уравнению [11]:

$$\lg K_1 = A + \beta\Delta H^0_{гидр.}(L), \quad (6)$$

где A и β постоянные величины, $\Delta H^0_{гидр.}$ – энергия гидратации анионов .

В приэлектродном пространстве диэлектрическая постоянная воды уменьшается из-за ориентирующего действия его поля и повышенной концентрации гидратируемых ионов, облегчается образование ионных пар [1], поэтому константы протонирования, полученные из зависимости C от pH при E = const отличаются от объемных.

Нами разработан альтернативный вариант определения констант протонирования 2,2/-дипиридила, адсорбированного на поверхности электрода, с использованием системы $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$, не вступающей в реакции комплексообразования с 2,2/-дипиридилом [12]. Стандартный потенциал этой системы близок к области потенциалов максимальной адсорбции 2,2/-дипиридила. Элек-

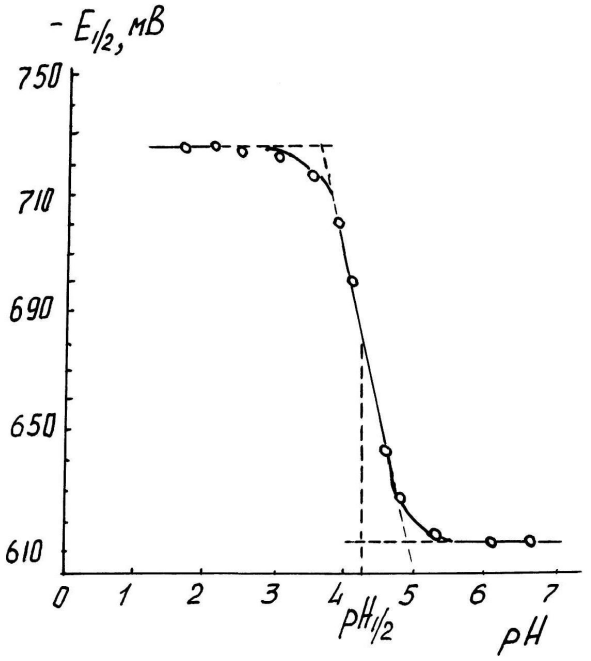

Рис.4. Изменение $E_{1/2}$ электровосстановления Eu^{3+} $1\cdot10^{-2}$ М на р.к.э. в растворе 0,1 М NaCI + $5\cdot10^{-5}$Mdipy от pH

тровосстановление и электроокисление ионов европия происходит при разных зарядах поверхности ртутного электрода относительно потенциала нулевого заряда и определяется строением двойного электрического слоя. Реакционный центр ионов европия находится во внешней плоскости Гельмгольца. Электрохимическая реакция переноса электрона для этой системы подчиняется внешнесферному механизму переноса электронов [13].

Наличие в исследуемом растворе основной формы 2,2′-дипиридила не изменяет $E_{1/2}$ электровосстановления Eu^{3+} и наклон волны $b_K = dE/d\lg\bar{I}(I_{пр.}-\bar{I})$. При уменьшении pH раствора с ростом концентрации $Hdipy^+$ $E_{1/2}$ волны Eu^{3+} смещается в область отрицательных потенциалов с изменением b_K. Наблюдаемое явление обусловлено адсорбцией $Hdipy^+$, приводящей к изменению абсолютной величины отрицательного - потенциала. Зависимость $E_{1/2}$ электровосстановления Eu^{3+} на р.к.э. в растворе 0,1М NaCI + + $5\cdot10^{-5}$М 2,2′-dipy от pH, приведенная на рис.4, представляет кривую по форме, напоминающей кривые на рис. 1а и 3а. Значения $pH_{1/2}$ этой кривой соответствуют поверхностной константе протонирования 2,2′-дипиридила. С ростом концентрации хлорида натрия эта величина увеличивается. Еще более сильный эффект имеет место при использовании в качестве фонового электролита перхлората натрия [13]. Следует отметить, что константа протонирования $pH_{1/2}$ 2,2′-дипиридила на поверхности электрода, полученная косвенным методом с использованием системы $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ в растворе 0,1 М NaCI, подчиняется корреляции между $pH_{1/2}$ и $(E-\Psi-E_m)^2$, представленной на рис.2б (точка представлена в виде крестика), что свидетельствует о хорошем согласовании полученных констант и близкой природе наблюдаемых явлений.

Таким образом, по результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что изменение емкости двойного электрического слоя ртутного электрода при адсорбции 2,2′-дипиридила определяется изменением ориентации основной и протонированной форм с участием р-электронов ароматических колец.

2. Установлено, что константы протонирования 2,2′-дипиридила ($pK^S_{Hdipy^+}$), адсорбированного на поверхности ртутного электрода отличаются от K_{Hdipy+} в объеме раствора.

3. Выявлено влияние природы анионов фонового электролита на образование ионных пар и их влияние на $pK^S_{Hdipy^+}$ от потенциала электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Майрановский С.Г., Гаевский Ю.К.* Об определении констант диссоциации адсорбированных на электроде кислот // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 10. С. 1562-1565.

2. *Майрановский С.Г.* / Влияние поля электрода на состояние и реакционную способность частиц в приэлектродном пространстве. М.: Наука, 1985. С.5-24.

3. *Мамбетказиев Е.А., Жданов С.И., Дамаскин Б.Б.* Учет влияния адсорбции лигандов и комплексов при исследовании комплексообразования полярографическим методом I. Исследование адсорбции 2,2′-дипиридила на ртути из водных растворов KNO_3 // Электрохимия. 1972. Т. 8, № 11. С. 1650-1654.

4. *Мамбетказиев Е.А.* Влияние среды на электрохимическое поведение комплексов металлов с органическими би- и полидентатными лигандами.: Автореф. дис. ...докт. хим. наук / М. МГУ, 1981. 48 с.

5. *Дамаскин Б.Б., Сурвила А.А., Васина С.Я., Федорова А.И.* К вопросу об адсорбции пиридина на поверхности ртутного электрода // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 7. С. 825-830.

6. *Blomgren E., Bocris J.* The adsorption ofaromatic amines at the interface: mercury-aqueous acid solution // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 63. № 9. P. 1475-1484.

7. *Galus Z., Dojlido J., Chojnacka-Kalinowska.* Investigation of the equlibrium of pyridine protonization by adsorption measurements // Elecrtochem. Acta. 1972. V. 17. № 2. P. 265-270.

8. *Perrin D.D.* Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part B. Organic Ligands N.Y. Oxford: Pergamon Press, 1979. 807 c.

9. *Фрумкин А.Н.* Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982. 260 с.

10. *Nagypal I., Fabian I.* Unexpected dependence of the protonation constants of 2,2′-bipyridil on ionic strength // Talanta. 1983. V. 30. № 10. P. 801-804.

11. *Миронов В.С., Исаев И.Д.* Константы устойчивости внешнесферных комплексов металлов в растворах. – Красноярск: КГУ, 1983. 332 с.

12. *Стацюк В.Н., Майрановский С.Г., Рахметов Ш.М.* Использование системы Eu(III)/Eu(II) для полярографической оценки констант кислотной диссоциации 2,2′-дипиридила в адсорбированном состоянии // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 2. С. 214-217.

13. *Стацюк В.Н.* Адсорбция и электродные процессы комплексов металлов с гетероциклическими аминами: Автореф. дис. …докт. хим. наук / Алматы: ИОКЭ НАН РК, 2005. 45 с.

Резюме

Натрий хлориді мен перхлораты ерітіндісінде 2,2′-дипиридилдің қатысуымен екі қабатты электр қабатының және $E_{1/2}$ катодты толқынның Eu^{3+} сынап-тамызғыш электродтағы pH ерітіндісінен адсорбцияланған электродта ($K^S_{Hdipy^+}$) 2,2′-дипиридилдің протондану тұрақтысы анықталды. $K^S_{Hdipy^+}$-тің E-ден тәуелділігі; 2,2′-дипиридилдің протондану және негізгі формасының адсорбциялану қабілеттілігі, олардың электрод беті зарядынан таралуы, сондай-ақ электрод көлемінде және бетте ион жұбын түзу қабілеттілігі анықталды.

Summary

On change of capacity of a double electric layer and potential $E_{1/2}$ of cathodic wave Eu^{3+} at the dropping mercury electrode in solutions of chloride and perchlorate sodium at presence of 2,2′-dipyridil the protonation of 2,2′-dipyridil constants ($K^S_{Hdipy^+}$) as a function of the pH are determined. The dependence of constants ($K^S_{Hdipy^+}$) on E, the adsorption ability of protonation and basic forms of 2,2′-dipyridil, their orientation from a charge of a surface of an electrode, and also ability to form ionic pairs in volume and on a surface are discussed.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы
Казахстанско-Американский Свободный университет
г. Усть-Каменогорск *Поступила 17.03.2009 г.*