
ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLVIII/XLIX,10

SECTIO AA

1993/1994

Katedra Chemii Ogólnej i Elektrochemii
Wydziału Chemicznego
Politechniki Rzeszowskiej

PRZEMYSŁAW SANECKI*

*Zmienność elektrochemicznego współczynnika przejścia
ładunku i elektrowydanie serii związków organicznych***

The Variation of Electrochemical Transfer Coefficient and Electroreduction
of the Series of Organic Compounds***

W niniejszym artykule podjęto problem zmienności współczynnika przejścia dla serii związków. Można tu wyróżnić dwa podstawowe typy zachowań: 1) α stałe niezależne od potencjału redukcji związku; 2) α zależne liniowo od potencjału wyrażone niewielkim współczynnikiem nachylenia. To zachowanie jest analogiczne do występującego dla pojedynczych związków, gdzie obserwuje się przypadki zależności α od potencjału, obok przypadków związków, gdzie takiej zmienności nie stwierdzono.

Wyszczególniono podstawowe obszary badań elektrochemicznych, gdzie opublikowane są dane typu α , E_i dla serii związków.

Wykazano, że różnice wartości współczynnika przejścia dotyczące serii związków mogą być interpretowane jako potencjałowe zależności α . Podano interpretację fizyczną wielkości $\partial\alpha/\partial E$, $\partial E/\partial\alpha$ i uzyskane z ekstrapolacji do $\alpha = 1$ i $\alpha = 0$ wartości potencjału $E_{\alpha=1}$ i $E_{\alpha=0}$. Porównano zmienność współczynnika przejścia z potencjałem dla serii związków ze znaną z literatury

* Zakład Chemii Ogólnej Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej, SP (POBox) 85, 35-959 Rzeszów, Al. Powstańców Warszawy 6.

** Artykuł oparty na wykładzie wygłoszonym we wrześniu 1995 roku w Lublinie na Zjeździe Naukowym PTChem i SITPChem.

*** The article is based on the lecture delivered at the scientific Conference PTChem and SITPChem in Lublin in September, 1995.

zmiennością wyznaczoną dla pojedynczych związków. Przedyskutowano wpływ potencjału φ_2 na wartość α .

1. GENEZA PROBLEMU

Dla kinetyki elektrochemicznej charakterystyczna jest wykładnicza zależność stałej szybkości k_h od potencjału E :

$$k_h = k_{h,0} \exp\left[\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E_0)\right]. \quad (1)$$

Powyższa zależność dotyczy redukcji, pojawia się tu wielkość α , czyli katodowy współczynnik przejścia zdefiniowany zależnością (2)

$$\alpha = -\frac{RT}{F} \frac{\partial \ln k_h}{\partial E}. \quad (2)$$

Jego odpowiednik dla procesu anodowego to β , a równanie Butlera-Volmera (BV) zawierające oba współczynniki ma postać:

$$i = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha F (E - E_0)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta F (E - E_0)}{RT}\right) \right], \quad (3)$$

gdzie i_0 – natężenie prądu wymiany, E_0 – potencjał równowagowy.

Zgodnie z definicją (2) współczynnik przejścia interpretuje się jako nachylenie zależności $\ln k_h = f(E)$, czyli zależności Tafelowskiej. Albery wykazał *explicite*, że taka zależność jest przykładem liniowej zależności entalpii swobodnej [1]. Kolejna interpretacja ujmuje współczynnik przejścia jako wielkość analogiczną do współczynników α_B , β_B z katalizy kwasowo-zasadowej Brønstedta:

$$\begin{aligned} \log k_{i,a} &= \text{const} + \alpha_b \log K_{i,a}; \\ \log k_{i,b} &= \text{const} + \beta_B \log K_{i,b}, \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie: $k_{i,a}$, $k_{i,b}$ – stałe szybkości reakcji katalizowanych odpowiednio przez kwas lub zasadę, $K_{i,a}$, $K_{i,b}$ – stałe dysocjacji kwasowej katalizatorów. Stąd doskonale znana analogia $\alpha \equiv \beta_B$, $\beta \equiv \alpha_B$.

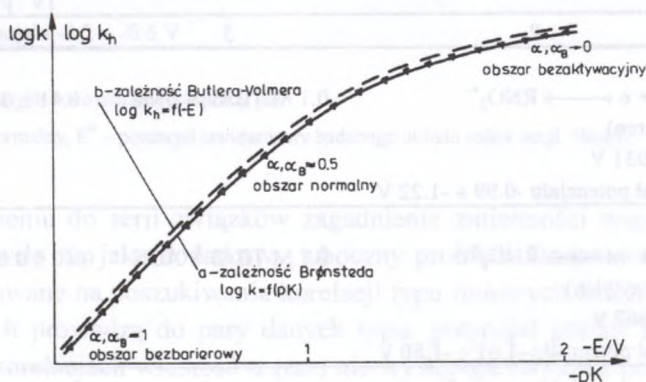
W jeszcze jednej pokrewnej interpretacji współczynnika przejścia można wykorzystać analogię pomiędzy równaniem BV a równaniem Hammetta. W 1986 roku zaproponowałem zależność [2]:

$$\rho_{cath} = -\alpha n;$$

$$\rho_{anod} = \beta n.$$

Współczynniki przejścia uzyskują tu sens stałej reakcji ρ , czyli współczynnika proporcjonalności między wielkościami $\log k$ a $\log K$ z równania Hammetta. Dlatego dla współczynnika przejścia można oczekiwać zmienności analogicznej do tej, jaką obserwuje się dla stałych reakcji ρ [3,4].

Problem zmienności współczynnika przejścia z potencjałem istnieje w elektrochemii od ponad 30 lat. Zmienność tego typu stwierdzono przy badaniu jonów związków nieorganicznych, związków organicznych, a także kompleksów. Na wykresie zależności logarytmicznej stałej szybkości od potencjału wyróżnia się trzy zasadnicze regiony kinetyczne (Ryc.1.): 1) bezbarierowy, $\alpha \geq 1$, dla małych η ; 2) normalny, $\alpha \approx 0.5$; 3) bezaktywacyjny, $\alpha \approx 0$, dla dużych wartości η .



Ryc. 1. Schematyczne porównanie zależności typu Brønsteda (a) i Butlera-Volmera (b) dla elektroredukcji serii związków i pojedynczych związków; a) każdy punkt zależności odpowiada udziałowi jednego katalizatora w danej reakcji; b) każdy odcinek linii przerywanej przedstawia elektroredukcję pojedynczego związku jako elementu serii, seria zasad Lewisa (elektroda α zmiennym E) w jego przedziale potencjału. Krzywizna pojedynczego odcinka linii przerywanej może być uchwycona (elektroredukcja pojedynczego związku w odpowiednio rozciągniętym przedziale E) lub nie (elektroredukcja serii związków).

Istnieją dotąd dwa podejścia w wyznaczaniu zmienności współczynnika przejścia: 1) w przedziale potencjału obejmującego reakcję jednego związku, najczęściej z odpowiednio rozciągniętych zależności Tafelowskich; 2) polegające na badaniu jego zmienności w obrębie serii związków przy przechodzeniu od związku do związku, przy czym przyjmuje się stałość α w relatywnie wąskim przedziale potencjału redukcji pojedynczego związku. Ich rozróżnienie jest widoczne na rycinie 1. Drugi sposób jest przedmiotem moich rozważań*.

Zależność α od potencjału dla pojedynczych związków była wielokrotnie badana, szczególnie starannie od początku lat '70. Opublikowano tu kilka serii prac: można wymienić takie nazwiska, jak Saveant i Tessier ze współpracownikami, Corrigan, Evans, Weaver, Tyma. Ci autorzy wyznaczyli wartości α i $\partial\alpha/\partial E$ oraz porównali je z obliczonymi z teorii Marcusa. Przykładowe wartości przedstawia tabela 1. Będzie je można dalej porównać z danymi uzyskanymi dla serii związków.

Tabela 1. Zestawienie przykładowych reakcji elektrodowych pojedynczych związków, dla których wyznaczono zmienność współczynnika przejścia z potencjałem

Lp	Reakcja elektrodowa Przybliżony przedział potencjału, w którym wyznaczono zmienność α	Elektrolit podstawowy i rozpuszczalnik	$\frac{\partial\alpha}{\partial E}$ lub $\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)$ [V ⁻¹]	Literatura
1	2	3	4	5
1.	$R\text{-NO}_2 + e \longleftrightarrow R\text{NO}_2^{\bullet-}$ (nitroduren) $E^0 = -1.031 \text{ V}$ przedział potencjału $-0.99 \div -1.22 \text{ V}$	0.1 M TBAI w DMF	0.41 ± 0.1	[5]
2.	$R\text{-NO}_2 + e \longleftrightarrow R\text{NO}_2^{\bullet-}$ (nitromezitylen) $E^0 = -1.667 \text{ V}$ przedział potencjału $-1.61 \div -1.80 \text{ V}$	0.1 M TBAI w ACN	0.40 ± 0.008	[5]

* Powstaje pytanie, czy nie można badać zmienności współczynnika przejścia dla serii podwójnie, tzn. w przedziale potencjału obejmującego jeden związek (np. 0,1V) oraz przy przejściu od związku do związku (w przedziale potencjałów obejmującym całą serię, np. 1V)? Byłby to niemalże ideał – badanie zmienności α w sposób ciągły. Realizacja wymagałaby chyba jednak rozciągnięcia przedziału potencjału redukcji pojedynczego związku (co nie zawsze jest możliwe), aby uchwycić zmienność α . Przykład uwzględnienia zmienności α z potencjałem w sposób ciągły, przy redukcji pojedynczych związków znajdziemy w: D.A. Corrigan i D.H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, 106, 287 (1980).

c.d. Tab. 1.

1	2	3	4	5
3.	$R\text{-NO}_2 + e \longleftrightarrow R\text{NO}_2^{\bullet-}$ (tert-nitrobutan) potencjał półfali redukcji $E_{1/2} \approx -1.7\text{V}$ (Nas.E.K)	0.1 M TBAP w ACN	0.37 ± 0.05	[6]
4.	$A + e \longleftrightarrow A^{\bullet-}$ (ftalonytryl) $E^0 = -1.560\text{ V}$ zakres potencjału $-1.48 \div -1.63\text{ V}$	0.5 M TBAI w DMF	0.44 ± 0.09	[7]
5.	$\text{Cr}^{2+} - e \longleftrightarrow \text{Cr}^{3+}$ $E_f = -0.660\text{ V}$ zakres potencjału $-0.3 \div -0.8\text{ V}$	0.4 M KPF ₆ w H ₂ O	$-0.46 \pm 0.18^*$	[8]
6.	$\text{Eu}^+ - e \longleftrightarrow \text{Eu}^{2+}$ $E_f = -0.625\text{ V}$ zakres potencjału $-0.3 \div -0.8\text{ V}$	0.4 M KPF ₆ w H ₂ O	$-0.42 \pm 0.18^*$	[8]
7.	$\text{V}^+ - e \longleftrightarrow \text{V}^{2+}$ $E_f = -0.475\text{ V}$ zakres potencjału $-0.2 \div -0.6\text{ V}$	0.4 M KPF ₆ w H ₂ O	$-0.35 \pm 0.15^*$	[8]

*Obliczone z danych doświadczalnych pracy [8].

E_f – potencjał formalny, E^0 – potencjał standardowy badanego układu redox wzgl. NasEK.

W odniesieniu do serii związków zagadnienie zmienności współczynnika przejścia pojawiło się jako dodatkowy, uboczny problem. Badania serii związków ukierunkowane na poszukiwania korelacji typu liniowych zależności entalpii swobodnych prowadzą do pary danych typu: potencjał półfali $E_{1/2}$ oraz α (αn). W tych korelacjach wielkość α (αn) nie występuje (wyjątek poniżej). Badania tego typu były szeroko prowadzone w latach '60 – korelowano potencjały półfal ze stałymi podstawników σ , szczególnie dla związków aromatycznych. Moda minęła, pozostał problem, czy dla serii wartość α (αn) ma być stała. Przykładem wskazującym na tego rodzaju trudności są korelacje typu $E_{1/2} \cdot \alpha = f(\sigma)$ i $E_{1/2} \cdot \alpha n = f(\sigma)$, zamiast $E_{1/2} = f(\sigma)$ [9–11]. Świadczą one, że w niektórych przypadkach współczynnik przejścia dla serii nie pozostaje stały.

Opis stanu wiedzy na temat stałości/zmienności współczynnika przejścia dla serii związków można podsumować poniższymi cytatami pochodzącymi z monografii Zumana [12]: „[...] and the value of the transfer coefficient α must be the similar or must be a linear function of the σ constants [...] values of transfer coefficient may also be subject to a linear free energy relation with a small proportionality factor [...]” *

Po sformułowaniu tych podsumowujących uwag problem ten nie został dalej podjęty przez Zumana. Zuman nie podaje kierunku zmian (czy α ma maleć, czy rosnać). W literaturze i w świadomości elektrochemików pozostał do dziś wyłącznie pogląd o stałości α dla serii związków, a jeśli już dopuszcza się jego zmienność, to tłumaczy się ją wyłącznie efektami warstwy podwójnej lub koncepcją ogólnego współczynnika przejścia, a nie rzeczywistą zmiennością α . Z drugiej strony istnienie takiego poglądu można w części uzasadnić tym, że α , αn nie zawsze są parametrami w pełni ilościowymi.

Podobny problem stałości α dla serii reakcyjnej istnieje przy badaniu kompleksów jonów nieorganicznych z organicznymi ligandami [13].

Trzeci obszar – gdzie występuje zagadnienie stałości/zmienności współczynnika przejścia dla serii związków – to badanie wpływu efektów warstwy podwójnej na kinetykę procesów elektrodowych. Te badania często były związane ze zmianą składu roztworu, co dodatkowo utrudnia interpretację [14–17]. Zmienność tego typu, a także w większości wszelką inną dla serii związków tłumaczy się w literaturze efektami warstwy podwójnej, w szczególności równaniem:

$$\alpha n_{obs} = \alpha_{true} + (z - \alpha n_{true}) \frac{\partial \varphi_2}{\partial (E)}, \quad (10)$$

gdzie: z – ładunek reagującej cząsteczki; φ_2 – potencjał części dyfuzyjnej podwójnej warstwy.

Według tej zależności obserwowany współczynnik przejścia jest równy jego wartości rzeczywistej powiększonej o wartość wynikającą z zależności φ_2 od potencjału elektrody. Ponieważ poszczególne związki serii redukują się przy różnych potencjałach, to można dla nich oczekiwać, że różne będą miały wartości α_{obs} . Jest możliwe obliczenie i porównanie zmian wartości α spowodowanych efektami warstwy podwójnej (równanie 10) oraz zmiennością α z poten-

* „[...] a wartość współczynnika przejścia α musi być podobna lub musi być liniową funkcją stałych σ [...] wartości współczynnika przejścia także mogą być przedmiotem liniowej zależności entalpii swobodnej z niewielkim współczynnikiem proporcjonalności [...]” (tłum. P.S. – przyp. Red.)

cjałem. Okazało się że zmienność α obliczona z równania (10) jest 10–20 razy mniejsza niż wynikająca ze zmienności α z potencjałem, jeśli są spełnione następujące warunki [18,19]: 1) potencjał redukcji odległy jest od potencjału ładunku zerowego o co najmniej $\geq 0,2V$; 2) nie ma specyficznej adsorpcji; 3) stężenie elektrolitu podstawowego $\geq 0,1M$ przy typowej wartości $\partial\varphi_2/\partial E = 0,02 \div 0,12$.

Omawiany tu problem zależności współczynnika przejścia od potencjału jest aktualny, ponieważ bieżąca literatura elektrochemiczna przynosi wciąż informacje na temat redukcji serii związków organicznych. Te dane zawierają zwykle parametry kinetyczne typu $E_{1/2}$, E_p potencjałów, wartości współczynnika przejścia są rzadko publikowane, a często ignorowane.

2. DYSKUSJA

Oto podstawy fizyczne, które umożliwiają oczekiwanie zależności współczynnika przejścia od potencjału elektrody:

1) **Analogia pomiędzy zależnością Brønsteda i zależnością Butlera-Volmera.** Dla serii Brønsteda α zmienia się od jedności do zera, o ile rozpatruje się dostatecznie duży zakres pK , stąd należy oczekiwać analogicznej zmienności α dla dostatecznie dużej serii związków reagujących z elektrodą. Wyraża to przedstawiony już wykres obrazujący współzależność elektroredukcji pojedynczych związków serii (Ryc.1). Wykorzystanie analogii pomiędzy równaniem Butlera-Volmera a równaniem Hammetta i traktowanie α jako stałej reakcji prowadzi do analogicznego wniosku.

2) **Zasada reaktywności-selektywności.** Jest to uogólnienie i rozszerzenie wyrażonej powyżej analogii. Parametry opisujące serie związków ujmują się tu często w postaci macierzowej [20–22].

3) **Współczesne teorie przeniesienia ładunku (Hush, Marcus).** Opisują one zmienność współczynnika przejścia z potencjałem dla jonów i pojedynczych związków. Niedawno teoria Marcusa została rozszerzona przez Saveanta na reakcje jednoczesnego przeniesienia elektronu i rozerwania wiązania [23–24]. W ramach teorii Marcusa (także dla serii związków) potencjałowa zależność α może być opisywana ilościowo. Wymaga to jednak rozwiązania problemu stałości energii reorganizacji λ w równaniu Marcusa:

$$\alpha = 0,5 + \frac{F}{2\lambda}(E - E^0 - \varphi_r),$$

gdzie: E^0 – standardowy potencjał rozważanej pary *redox*, φ_r – potencjał w miejscu reakcji.

Prawdopodobnie udało mi się wykazać, że równanie Marcusa może ilościowo opisywać zmienność α dla serii związków, mimo oczekiwanej zmienności λ w obrębie serii związków.

Uważna analiza wielu danych literaturowych dla serii związków umożliwia wyróżnienie następujących typów zależności α od potencjału:

1) α (αn) pozostaje stały — w granicach błędu doświadczalnego $\pm 0,02 \div 0,05$;

2) monotoniczny spadek wartości α (αn) zachodzi wówczas, gdy potencjał staje się bardziej ujemny; wyraża to niewielka wartość nachylenia $\partial\alpha/\partial E = 0,3 - 0,5 \text{ V}^{-1}$. W przypadku procesu anodowego współczynnik przejścia β (βn) maleje w analogiczny sposób, gdy narasta potencjał dodatni;

3) α (αn) zależy od potencjału w bardziej złożony sposób, np. dla niektórych związków mogą się pojawić znacznie zawyżone lub zaniżone wartości odbiegające wyraźnie od zależności typu 2 lub 1;

4) zależność $\alpha = f(E)$ lub (αn) = $f(E)$ jest przeciwna co do kierunku podanego w punkcie 2 i/lub jest wyrażona istotnie większym niż tam współczynnikiem proporcjonalności, co można tłumaczyć koncepcją ogólnego współczynnika przejścia.

Przedmiotem moich badań jest zależność typu (2). Bardzo ważne jest to, że taka zmienność wcale nie oznacza zmiany mechanizmu procesu elektrodowego.

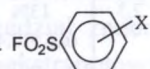
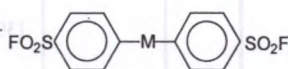
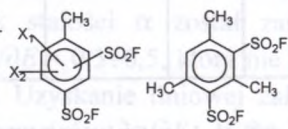
Moje poszukiwania skoncentrowały się na:

1) znalezieniu serii związków, dla których α_i zmienia się z potencjałem, a redukcja odbywa się w optymalnym zakresie potencjałów, gdzie wpływ potencjału φ_2 można zaniedbać [25–29],

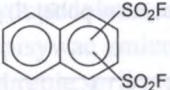
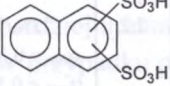
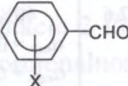
2) znalezieniu i ilościowej analizie danych literaturowych, które wskazują na zmienność α z potencjałem.

W tabeli 2 zestawiono wyniki przebadanych dotąd serii. Oprócz tego w literaturze udało się znaleźć kilkanaście serii związków organicznych oraz (dla porównania) kilka dotyczących redukcji jonów nieorganicznych i ich kompleksów, gdzie wystąpiła zależność współczynnika przejścia od potencjału. Uzyskane wartości parametrów $\partial\alpha/\partial E$, a także pozostałych $\partial E/\partial\alpha$, $E_{\alpha=1}$, $E_{\alpha=0}$ są zbliżone do przedstawionych w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie serii związków dla których wyznaczono zależność współczynnika przejścia od potencjału na podstawie zależności wielkości αn od potencjałów półfal $E_{1/2}$

Określenie serii	Elektrolit podstawowy i rozpuszczalnik Przykładowe parametry redukcji	$\frac{\partial \alpha}{\partial E}$ [V ⁻¹]	Średnie: $E_{\alpha=0}$ $E_{\alpha=1}$ [V]	$\frac{\partial E}{\partial \alpha}$ [V]	Wyznaczony zakres zmienności α $\alpha_{\min}, \alpha_{\max}$	Literatura
1	2	3	4	5	6	7
1.  $\text{FO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ X = H, p-F, p-Cl, p-Br, p-I, p-CH ₃ , p-AcNH, o,m,p SO ₂ F (10 związków, 13 p-tów)	0,1 M TEAI w CH ₃ OH dla X = H: $E_{1/2} = -1,527 \text{ V}$, $\alpha = 0,38$	$0,46 \pm 0,1$	$-2,3 \pm 0,3$ $0 \pm 0,3$	2,2	23% $\alpha_{\min} = 0,32$ $\alpha_{\max} = 0,55$	[26]
2.  $\text{FO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{F}$ M - ugrupowanie mostkujące (12 związków, 24 p-ty)	0,1 M TEAI w CH ₃ OH dla M = -CH ₂ - $E_{1/2,1} = -1,443 \text{ V}$, $\alpha_1 = 0,42$; $E_{1/2,2} = -1,495 \text{ V}$, $\alpha_2 = 0,32$	$0,38 \pm 0,08$	$-2,5 \pm 0,7$ $0,1 \pm 0,3$	2,6	40% $\alpha_{\min} = 0,29$ $\alpha_{\max} = 0,69$	[27]
3.  X_1 , X_2 , CH_3 , SO_2F $\text{X}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$, $\text{X}_2 = \text{H}, \text{CH}_3$ (4 związki, 8 p-tów)	0,1 M TEAI w CH ₃ OH dla 2,4 -(SO ₂ F) ₂ me- zetylenu $E_{1/2,1} = -1,254 \text{ V}$, $\alpha_1 = 0,46$; $E_{1/2,2} = -1,669 \text{ V}$, $\alpha_2 = 0,33$	$0,34$ $\pm 0,035$	$-2,6 \pm 0,4$ $0,3 \pm 0,2$	2,9	25% $\alpha_{\min} = 0,33$ $\alpha_{\max} = 0,58$	[28]

c.d. Tab. 2.

1	2	3	4	5	6	7
4.  <chem>O=S(=O)(F)c1ccc2ccccc2c1S(=O)(=O)F</chem> 1; 2; 1,4; 1,5; 2,6; 2,7 (6 związków, odpowiednio 9 lub 8 punktów)	0,1 M TBAI w CH ₃ OH 0,1 M TBAI w DMF	0,34±0,06 0,37±0,07	-2,6±0,4 +0,3±0,3 -1,9±0,5 0,9±0,4	2,8 2,7	20% $\alpha_{\min} = 0,35$ $\alpha_{\max} = 0,55$ 20% $\alpha_{\min} = 0,30$ $\alpha_{\max} = 0,50$	[25]
5.  <chem>O=S(=O)(O)c1ccc2ccccc2c1S(=O)(=O)O</chem> 1; 2; 1,4; 1,5; 2,6; 2,7 (6 związków, 6 punktów)	0,1 M TEAI + 0,012 M TEAOH w H ₂ O dla 1-naftaleno- SO ₃ H $E_{1/2} = -2,095V,$ $\alpha = 0,46$	0,44 ± 0,07	-3,2±0,7 -0,9 ±0,5	2,3	13% $\alpha_{\min} = 0,44$ $\alpha_{\max} = 0,57$	[29]
6.  <chem>O=Cc1ccccc1X</chem> $X = H, p-F, m-Cl, p-Br, m-CH_3,$ $p-CH_3, p-OCH_3, 3,4-(OCH_3)_2,$ $o-O^-, p-CHO, p-N(CH_3)_2,$ $p-N(C_2H_5)_2, 2,4-(O^-)_2, p-CN,$ $p-O^-, m-OCH_3, p-SO_2CH_3,$ $p-SO_2C_2H_5$ (18 związków)	0,2 M LiOH w 20% (obj.) CH ₃ OH dla $X = H$ $E_{1/2} = -1,28V,$ $\alpha_n = 1,1$	brak zależ- ności				[30]

Porównanie wartości parametru $\partial\alpha/\partial E$ z tabel 1 i 2 (odpowiednio średnie wynoszą 0,41 oraz 0,39V⁻¹) sugeruje wyraźnie, że zmienność α jest tego samego typu, niezależnie od tego, czy uzyskuje się ją w obrębie serii związków organicznych, czy też z niezależnych badań pojedynczych związków, obejmujących ich odwracalną redukcję. Choć zgodność wartości $\partial\alpha/\partial E$ dla przedstawionych obu grup danych jest uderzająca, to w literaturze przedmiotu odnoszącej się do tabeli 1 można znaleźć wartości tego parametru mniejsze i większe od wyliczonych wyżej średnich. Co więcej, z danych zawartych w cytowanych tam pracach wynika, że zgodność między eksperymentalnymi a obliczonymi teoretycznie z równania Marcusa wartościami jest zachowana tylko co do rzędu wielkości.

Równorzędność obu sposobów wyznaczania $\partial\alpha/\partial E$ wynika także z zestawionych wyżej podstaw teoretycznych, dotyczących obu sposobów wyznaczania zmienności α , tj. od związku do związku w obrębie ich serii, lub w przedziale potencjału redukcji pojedynczego związku lub jonu. Istnienie podstaw sugerujących zmienność α dla serii związków jest szczególnie godne podkreślenia.

Relatywnie szerokie przedziały ufności wyznaczonych parametrów wynikające z tabel 1 i 2 są typowe dla korelacji typu $\alpha = f(E)$ z powodu niewielkiej wartości współczynnika nachylenia tej zależności.

Inne parametry zamieszczone w tabeli 2 także mają istotne znaczenie. I tak $\partial E/\partial\alpha$ oznacza szerokość przedziału potencjału niezbędną, aby α osiągnął cały swój przedział zmienności od zera do jedności (średnio 2,6V). Z kolei $E_{\alpha=0}$ oznacza ekstrapolowaną wartość potencjału, przy której α osiągnie swą graniczną wartość zero (wynosi ona od -1,9 do -3,2V i zależy od rodzaju rozpuszczalnika i elektrolitu podstawowego). Wreszcie parametr $E_{\alpha=1}$ oznacza ekstrapolowaną wartość potencjału, przy którym α osiągnie swą maksymalną wartość (tzw. proces bezbarierowy wg Krishtalika).

3. PODSUMOWANIE

1) Zaproponowana próba ilościowego ujęcia zmienności współczynnika przejścia wykazała, że wartości $\partial\alpha/\partial E$ dla serii związków odpowiadają wartościom $\partial\alpha/\partial E$ wyznaczonym niezależnie dla pojedynczych związków.

2) Została stworzona procedura badania serii związków, przy czym warunek stałości α został zastąpiony warunkiem jego niewielkiej zmienności $\partial\alpha/\partial E = 0,3 \div 0,5$, która nie oznacza zmiany mechanizmu procesu elektrodowego. Uzyskanie liniowej zależności $\alpha = f(E)$ umożliwi wyznaczenie wartości parametrów $\partial\alpha/\partial E$, $\partial E/\partial\alpha$, $E_{\alpha=0}$, $E_{\alpha=1}$, przy czym każdy z nich ma swój sens fizyczny.

3) Reakcja elektrodowa – wobec interpretacji współczynnika przejścia jako stałej reakcji ρ – uzyskuje bardziej ogólne, systemowe ujęcie jako proces zeterminowany przez dwie stałe reakcji o przeciwnych znakach [2]. W procesie redukcji te stałe to ρ (związana ze zmianą podstawnika) oraz $\rho_{cath} = -\alpha n$ (związana ze zmianą potencjału).

LITERATURA

- [1] Albery W. J., *Electrode Kinetics*, Oxford 1975, 100–101.
- [2] Sanecki P., *Electrochim. Acta*, 31, 1187 (1986).
- [3] Rogne O., *J. Chem. Soc.*, 489 (1972).
- [4] Rogne O., *J. Chem. Soc. (B)*, 1855 (1971).
- [5] Saveant J. M., Tessier D., *J. Phys. Chem.*, 81, 2192 (1977).
- [6] Corrigan D. A., Evans D. H., *J. Electroanal. Chem.*, 106, 287 (1980).
- [7] Garreau D., Saveant J. M., Tessier D., *J. Phys. Chem.*, 83, 3003 (1979).
- [8] Tyma P. D., Weaver M. J., *J. Electroanal. Chem.*, 111, 195 (1980).
- [9] Butin K. P., Beletskaya I. P., Kashin A. N., *Dokl. A. N. SSSR*, 175 (5), 1055 (1967).
- [10] Butin K. P., Beletskaya I. P., Kashin A. N., Reutor O. A., *J. Organomet. Chem.*, 10, 197 (1967).
- [11] Sanecki P., Fleszar B., *Polish J. Chem.*, 52, 1753 (1978).
- [12] Zuman P., *Substituent Effects in Organic Polarography*, New York 1967.
- [13] Bond A. M., *J. Electroanal. Chem.*, 28, 433 (1970), 441.
- [14] Rosenthal J., Albright C. H., Elving P. J., *J. Electrochem. Soc.*, 99, 227 (1952).
- [15] Elving P. J., Rosenthal I., Kramer M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1717 (1951).
- [16] Lothe J. J., Rogers L. B., *J. Electrochem. Soc.*, 101, 258 (1954).
- [17] Meites L., *Polarographic Techniques*, New York, London, Sydney 1965, 261.
- [18] Bockris J. O'M., Khan S. V. M., *Surface Electrochemistry*, New York and London 1993, 280.
- [19] Antropov L. I., *Teoreticheskaya elektrokimiya*, Moskva, 1975, 361.
- [20] Johnson C. D., *Chem. Rev.*, 75, 755 (1975).
- [21] Johnson C. D., *Tetrahedron*, 36, 3461 (1980).
- [22] Argile A., Carey A. R. E., Fukata G., Harcourt M., More O'Ferrall R. A., Murphy M. G., *Israel J. Chem.*, 26, 303 (1985).
- [23] Saveant J. M., *Adv. Phys. Org. Chem.*, 26, 1 (1990).
- [24] Saveant J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6788 (1987).
- [25] Sanecki P., *Polish J. Chem.*, 70, 1053 (1996).
- [26] Sanecki P., *Polish J. Chem.*, 66, 101 (1992).
- [27] Sanecki P., *Indian J. Chem.*, 30A, 225 (1991).
- [28] Sanecki P., *Afinidad*, 47, 255 (1990).
- [29] Sanecki P., *Bull. Electrochem.*, 8, 122 (1992).
- [30] Sanecki P., *Indian J. Chem.*, 30A, 1014 (1991).

UNIVERSITATIS MARIAE CURIE SKŁODOWSKIEJ
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLVIII(2012)

SUMMARY

Katedra i Zakład Chemii Organicznej
Wydział Farmaceutyczny AM w Lublinie

The variation of electrochemical transfer coefficient for series of compounds have been studied. The processes follow two general patterns.

- The transfer coefficient α is independent of reduction potential.
- There is linear dependence of α on potential with a small proportionality factor.

This behavior is analogous to that known for single compounds where variation of α with potential has been observed beside the cases with constant α .

The basic domains of electrochemical studies have been reviewed and the extracted data on α_i and E_i for series of compounds are presented.

It is shown that the differences in transfer coefficient values for a series of compounds can be considered in terms of potential variations of α . The physical significance of the quantities $\partial\alpha/\partial E$ and $\partial E/\partial\alpha$ as well as of the values of potentials $E_{\alpha=1}$ and $E_{\alpha=0}$ obtained by extrapolation to $\alpha = 1$ and $\alpha = 0$, respectively, is explained.

The variation of transfer coefficient with potential for a series of compounds is compared with that known from literature for single compounds. The effect of ϕ_2 potential on α is discussed.

