

УДК 541.138.3

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ $\alpha$ -ФЕНИЛВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ПАЛЛАДИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н.В. Смирнова\*, Е.А. Астафьев

*(кафедра электрохимии; e-mail: evgenya4a@mail.ru)*

Методом вращающегося дискового электрода исследовано электровосстановление фенилвинилфосфоновой кислоты (ФВФК) на палладированной платине. В области потенциалов адсорбции водорода и образования  $\alpha$ -фазы гидрида палладия процесс протекает в смешанном режиме, кинетические токи восстановления ФВФК во всей области потенциалов нелинейно зависят от концентрации реагента в интервале 1 – 25 мМ. Сопоставлены величины скорости гидрирования в нестационарных и стационарных условиях, в первом случае установлен первый порядок по реагенту, найдено замедление процесса при накоплении продуктов адсорбции. Проведен анализ кривых сдвига потенциала при введении реагента и при размыкании электрической цепи в условиях измерения стационарных поляризационных кривых. В присутствии адатомов Cd токи восстановления ФВФК существенно снижаются и не зависят от скорости вращения электрода. Особенности хода наблюдаемых при этом поляризационных кривых обусловлены, вероятно, спецификой совместной адсорбции ионов Cd<sup>2+</sup> и сульфат-анионов.

$\alpha$ -Арилэтилфосфоновые кислоты, образующиеся при гидрировании  $\alpha$ -арилвинилфосфоновых кислот, представляют собой перспективный класс биологически активных соединений [1]. Жидкофазное гидрирование молекулярным водородом возможно при катализе комплексами переходных металлов [2] или на палладированных углях при высоких (до 80 атм) давлениях водорода [3]. Поэтому задача разработки методов мягкого гидрирования двойной связи в таких соединениях весьма актуальна.

Ранее было осуществлено электрохимическое гидрирование фенилвинилфосфоновой кислоты (ФВФК) [4], а также ее *n*-хлор- и *n*-метил-производных [5] с количественными выходами (до 100%) на стационарном палладированном платиновом электроде. Было показано, что при эффективных давлениях водорода около 0,01–0,1 атм исследованные процессы протекают с высокой скоростью и в области потенциалов образования  $\alpha$ -фазы гидрида палладия могут лимитироваться диффузией реагента из объема раствора.

В [4] было высказано предположение о внешнесферном характере восстановления ФВФК на Pd, а в [5] в растворах с добавками соли Cd<sup>2+</sup> были получены поляризационные кривые с площадками тока в некотором интервале потенциалов. Для более детальной интерпретации этих данных в настоящей

работе исследовано влияние концентрации реагента и ингибирующих добавок Cd<sup>2+</sup> на восстановление ФВФК, причем все измерения проведены на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Сопоставлены также скорости процесса в стационарных и нестационарных условиях с целью выявления роли органических адсорбатов.

### Методика эксперимента

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами на палладированном платиновом электроде (не более 5 мг Pd/cm<sup>2</sup>). Методика эксперимента (приготовление и предобработка электрода, очистка растворов и солей, синтез исходной ФВФК и т.д.) подробно описана в [4]. Видимая поверхность вращающегося дискового электрода составляла 0,07 см<sup>2</sup>. В дальнейшем токи приводятся в расчете на видимую поверхность электрода. Скорость вращения варьировали в интервале 650–2100 об/мин. Фоновым раствором служила 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Фоновые токи в этом растворе использовали для введения поправок при расчете скорости восстановления ФВФК. Потенциалы *E* измерены относительно обратимого водородного электрода в фоновом растворе.

Электровосстановление ФВФК в том же фоновом растворе на капаящем ртутном электроде

\*Южно-Российский государственный технический университет (НПИ), Новочеркасск.

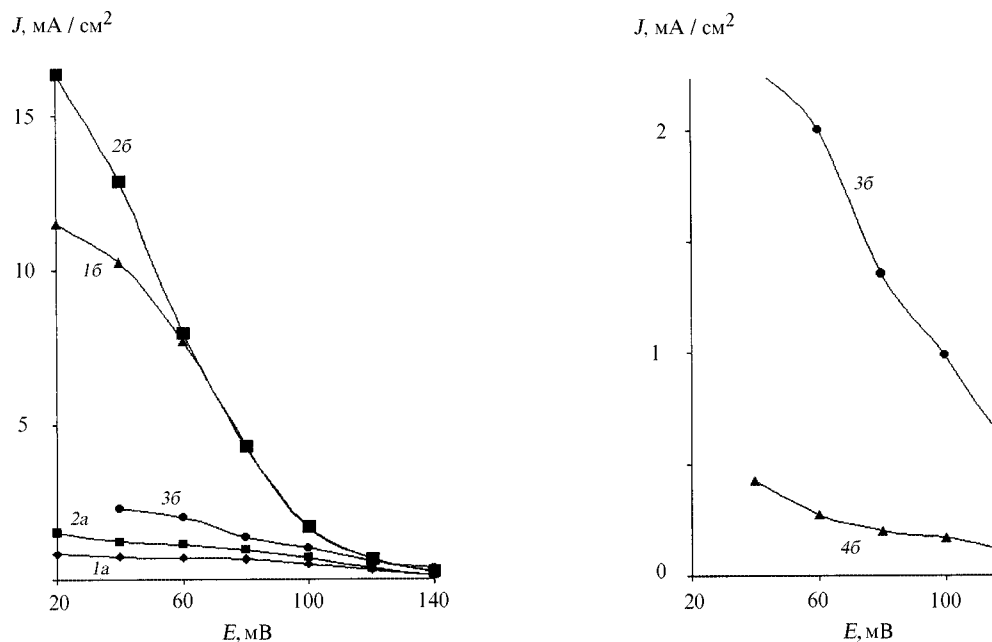


Рис. 1. Стационарные поляризационные кривые Pd/Pt электрода в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $x$  М ФВФК; при  $x$ :  $a$  – 0,0017;  $b$  – 0,025, измеренные при скоростях вращения электрода  $\omega$ , об/мин:  $1$  – 650;  $2$  – 2100;  $3b$  – 0,025М ФВФК + 0,0025М  $\text{CdSO}_4$  при 2100 об/мин;  $4b$  – 0,025М ФВФК + 0,01М  $\text{CdSO}_4$  при 2100 об/мин

исследовали с помощью стандартной установки для полярографических измерений [6]. Измерения выполнены при комнатной температуре  $20 \pm 2^\circ$ .

#### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены типичные стационарные поляризационные кривые восстановления ФВФК на вращающемся палладированном платиновом электроде, измеренные при разных скоростях вращения электрода и концентрациях реагента. С ростом скорости вращения происходит увеличение тока в области потенциалов, ширина которой тем больше, чем ниже концентрация реагента. Платформа предельного тока более четко выражена при низких скоростях вращения.

Коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению Левича на основании величин предельного диффузионного тока, составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Эффективный гидродинамический радиус частицы, оцененный по уравнению Стокса–Эйнштейна, равен 1,4 нм, что неплохо согласуется с длиной дегидрированной молекулы [4].\*

В настоящей работе кривые, измеренные при разных скоростях вращения электрода, были обработаны по методу Фрумкина–Тедорадзе [7]. На основании зависимостей  $1/i$  от  $1/\omega^{1/2}$  по отрезку, отсекаемому на оси ординат, т.е. экстраполяцией на бесконечную скорость вращения, оценены величины кинетического тока для разных концентраций.

На рис. 2 приведена полученная зависимость кинетического тока восстановления от концентрации ФВФК в двух характерных областях потенциалов. Необходимо отметить, что точность определения тока экстраполяцией не слишком велика, особенно в области менее высоких потенциалов и концентраций, где ошибка достигает 30%. Однако можно с уверенностью утверждать, что сильные отклонения от первого порядка имеют место при концентрациях реагента выше 10 мМ.

С учетом данных по адсорбции ФВФК, представленных в [4], можно предположить следующие причины наблюдаемого поведения:

- 1) медленная электрохимическая стадия протекает с участием адсорбата, поверхностная концентрация которого нелинейно зависит от концентрации;
- 2) восстановление молекул ФВФК, локализованных в диффузном двойном слое (или слабо адсорбированных), протекает только на свободной от прочносвязанного блокирующего адсорбата поверхности.

Учитывая, что при планарном расположении адсорбат ФВФК (если он не претерпевает сильной деструкции) может занимать от 15 до 20 адсорбционных центров на поверхности электрода (оценки по результатам моделирования в [4]), достижение высоких заполнений при концентрации 0,01 М представляется весьма вероятным.

Для выбора между указанными гипотезами были измерены сдвиги потенциала при введении реаген-

\*Анализ зависимости силы тока от скорости вращения электрода при разных концентрациях будет представлен нами в отдельном сообщении.

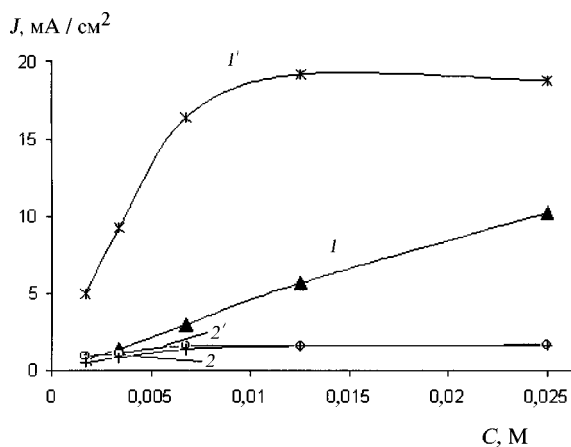


Рис. 2. Зависимость величины тока восстановления от концентрации ФВФК при скорости вращения электрода  $\omega = 650$  об/мин ( $I, 2$ ) и тока, полученного экстраполяцией на бесконечную скорость вращения ( $I', 2'$ ) от концентрации ФВФК при потенциалах: 40 мВ ( $1, 1'$ ) и 100 мВ ( $2, 2'$ )

та (в случае разомкнутой цепи) в контакт с предварительно стабилизированным при некотором потенциале электродом. На рис. 3 приведены примеры транзиентов потенциала. Увеличение последнего, обусловленное процессом гидрирования ФВФК, оказывается тем более резким, чем выше концентрация ФВФК после введения его добавки. По наклонам начальных участков кривых  $E-t$ , используя соотношение

$$I_{t=0} = C(dE/dt), \quad (1)$$

где  $C$  – поляризационная емкость электрода [8], можно рассчитать нестационарные кинетические токи в начальный момент времени  $t = 0$ . При  $t = 0$  величина  $C$  соответствует емкости в растворе фона, поэтому можно судить о соотношении скоростей в растворах разных концентраций ФВФК непосредственно по отношению наклонов транзиентов, которые составляют  $3,8 \pm 0,2$  и  $0,4 \pm 0,02$  мВ/с для концентраций 10 и 1 мМ соответственно. Это хорошо согласуется с первым порядком реакции по реагенту в нестационарных условиях. Отношение для стационарных токов при тех же концентрациях (10 и 1 мМ) составляет  $4,2 \pm 1,4$  и  $1,3 \pm 0,4$  мА/см<sup>2</sup> соответственно.

Для оценки абсолютных значений скоростей нестационарного гидрирования необходима детальная характеристика сорбционного поведения электрода и измерение его истинной поверхности. Здесь ограничимся лишь грубой оценкой, основываясь на известных из литературы свойствах типичных электролитических осадков палладия (не обладающих аномальной сорбционной емкостью) [9]. При удельной поверхности около  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  исследованный нами

осадок имеет истинную поверхность около  $20 \text{ см}^2$ , т.е. величина стационарного тока в расчете на истинную поверхность в 1 мМ растворе ФВФК составляет сотые доли мА/см<sup>2</sup> истинной поверхности. Влияние процессов сорбции на область  $\alpha$ -фазы обеспечивает при указанной удельной поверхности емкость не менее  $1000 \text{ мкА}/\text{см}^2$  истинной поверхности. Соответственно минимальное значение нестационарного тока в растворе 1 мМ ФВФК можно оценить в несколько десятых мА/см<sup>2</sup> истинной поверхности, что на порядок больше стационарных значений (на самом деле различие может быть значительно сильнее).

Таким образом, величина нестационарного тока в исследуемой системе выше, чем стационарного, и линейно зависит от концентрации. Это является аргументом в пользу механизма блокировки поверхности прочносвязанным адсорбатом ФВФК, образование которого замедлено и существенно влияет именно на величину стационарного тока.

Соотношение скоростей нестационарного и стационарного процессов можно получить, сравнивая наклоны начальных участков транзиентов потенциала при введении вещества и при размыкании цепи после установления стационарного тока при заданном потенциале. Однако при этом возникает неопределенность, связанная с тем, какую величину емкости следует подставлять в уравнение (1). Действительно, начальные наклоны транзиентов (кривые 1 и 3 на рис. 3) отличаются не более чем в два раза, тогда как приведенные выше оценки свидетельствуют об отличии скоростей нестационарного и стационарного процессов более чем на порядок. Это означает, что при расчете по уравнению

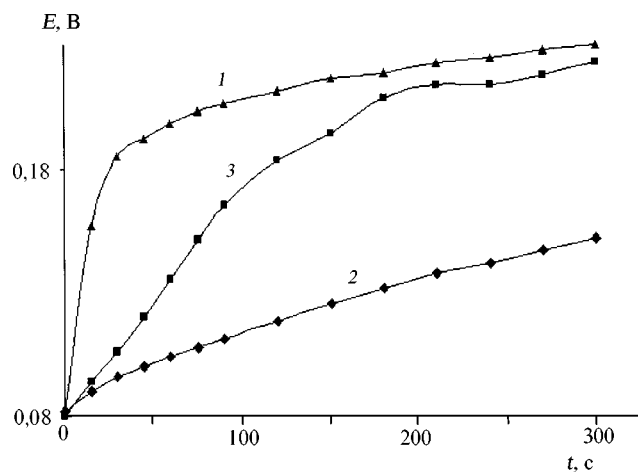


Рис. 3. Изменение потенциала Pd/Pt-электрода во времени: 1 – после стабилизации потенциала при 80 мВ в растворе фона и введения добавки ФВФК до концентрации 0,01М; 2 – то же, но концентрация ФВФК после введения составила 0,001М; 3 – после достижения стационарного состояния при 80 мВ в растворе  $0,5 \text{ M H}_2 \text{ SO}_4 + 0,01 \text{ M ФВФК}$  и размыкания цепи

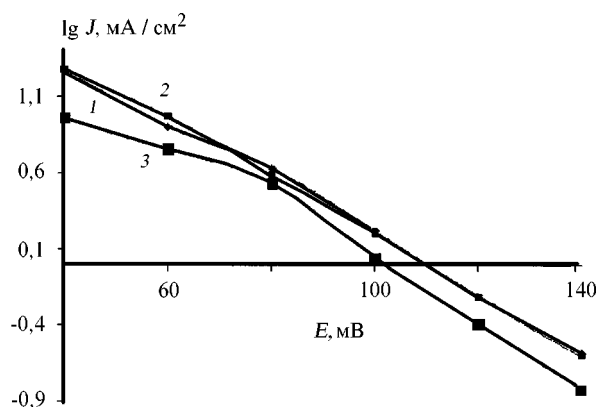
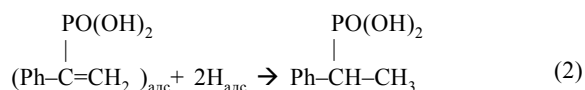


Рис. 4. Стационарные тафельские зависимости для электровосстановления ФВФК в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для концентраций ФВФК (М): 1 – 0,025; 2 – 0,0125; 3 – 0,00175

(1) надо учитывать не всю поляризационную емкость, а только некоторую ее часть, поскольку процессы диффузии водорода из объема палладия и перехода его в адсорбированное состояние, сопровождающие сдвиг потенциала, протекают с конечной скоростью. Указанное обстоятельство, очевидно, не влияет на сопоставление транзиентов при введении вещества в контакт с электродом, находящимся в растворе фона. Разработка теории транзиентов для системы водородсорбирующий электрод – гидрирующееся вещество представляет собой самостоятельную задачу.

Тафельская зависимость для гидрирования ФВФК показана на рис. 4. В узком интервале потенциалов она линейна с наклоном около 60 мВ. Полученные данные позволяют предположить, что медленной стадией процесса является стадия взаимодействия адсорбированных молекул ФВФК с адсорбированным водородом:



Дополнительное косвенное подтверждение этого механизма получено из измерений на ртутном электроде, на котором не было обнаружено какого-либо восстановления ФВФК вплоть до начала выделения молекулярного водорода.

Кинетическое уравнение для стадии (2) в стационарных условиях с учетом неоднородности поверхности, используя величины факторов неоднородности  $f$  и коэффициентов переноса  $\alpha$ , можно записать в виде

$$j = k_1 C_{\text{ФВФК}} \exp(\alpha_1 f_1 \Theta_{\text{H}}) \quad (3)$$

при низких концентрациях ФВФК ( $C_{\text{ФВФК}}$ ) и

$$j = k_2 \exp(\alpha_1 f_1 \Theta_{\text{H}}) \exp(\alpha_2 f_2 \Theta_{\text{ФВФК}}) \quad (4)$$

при более высоких концентрациях реагента. Здесь  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакции. Так как степени заполнения поверхности водородом ( $\Theta_{\text{H}}$ ) и органическим адсорбатом ( $\Theta_{\text{ФВФК}}$ ) зависят от потенциала электрода, то величина  $j$  также должна зависеть от потенциала, причем при определенных соотношениях параметров уравнений (3) и (4) можно получить тафельскую зависимость с указанным выше наклоном. Соотношения (3) и (4) записаны для свободной от прочносвязанного адсорбата поверхности в предположении о равномерной неоднородности поверхности по отношению к адсорбции водорода и органического реагента. Более детальный анализ зависимости скорости восстановления ФВФК от потенциала предполагается выполнить в дальнейшем.

В предыдущей работе [5] уже отмечался эффект резкого торможения процесса восстановления ФВФК в случае присутствия в растворе соли кадмия, однако эти измерения носили предварительный характер. В данной работе в стационарных условиях на ВДЭ показано, что присутствие кадмия в концентрации, сравнимой с концентрацией реагента ( $10^{-2}$  М), снижает скорость процесса в широкой области потенциалов более чем на порядок. В условиях торможения на ВДЭ, как и на стационарном электроде [5], наблюдалась слабо выраженная площадка (перегиб) в области потенциалов 0,080–0,10 В (рис. 1).

Существенной зависимости тока от скорости вращения в области этой площадки обнаружено не было. Следовательно, площадка не может быть интерпретирована как участок предельного тока по промежуточному продукту одноэлектронного восстановления. По-видимому, ее появление связано с особенностями механизма восстановления ФВФК в условиях снижения доступной для адсорбции реагента и водорода площади поверхности электрода из-за адсорбции кадмия. Более того, основываясь на данных для платинового электрода [10], можно ожидать соадсорбции атомов кадмия и сульфат-анионов, что вносит дополнительные осложнения в трактовку экспериментальных данных. Полученными в этой работе данными не подтверждается высказанное ранее [5] предположение о двух последовательных одноэлектронных стадиях восстановления ФВФК с промежуточным образованием радикалов.

На основании представленных результатов можно сделать вывод, что при оптимизации препаративного гидрирования ФВФК нецелесообразно увеличивать концентрацию реагента выше 5–6 мМ, поскольку это не приводит к ускорению процесса.

Рекомендуется проводить процесс на электродах с высоко развитой поверхностью в условиях размешивания или циркуляции раствора.

Авторы благодарят проф. Г.А. Цирлину за ценные замечания при выполнении работы и подготовке статьи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 02-03-06442 (конкурс МАС).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scapocchi S., Teodori E., Budriesi R., Chiarini A.* // *Formaco*. 1989. **44**. P. 1167.
2. *Henry J.-C., Lavergne D., Ratovelomanana-Vidal V. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 1998. **39**. P. 3473.
3. *Gjuliokina N.S., Dolgina T.M., Beletskaya I.P. et al.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2001.
4. *Сафонова Т.Я., Гулюкина Н.С., Новаковская Ю.В., Астафьев Е.А., Бондаренко Г.Н., Петрий О.А., Цирлина Г.А., Белецкая И.П.* // *Электрохимия*. 2002. **38**. С. 515.
5. *Смирнова Н.В., Гулюкина Н.С., Астафьев Е.А., Петрий О.А., Цирлина Г.А., Белецкая И.П.* // *Электрохимия*. 2002. **38**. С. 705.
6. Практикум по электрохимии / Под ред Б.Б. Дамаскина. М., 1991.
7. *Фрумкин А.Н., Тедорадзе Г.А.* // *ДАН СССР*. 1955. **100**. С. 315.
8. *Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Подловченко Б.И.* // *Современные проблемы физической химии*. Т.2. М., 1968. С.196.
9. *Русанова М.Ю., Сафонова Т.Я., Васильев С.Ю., Цирлина Г.А., Петрий О.А.* // *Электрохимия*. 2000. **36**. С. 517.
10. *Васина С.Я., Казаринов В.Е., Петрий О.А.* // *Электрохимия*. 1978. **14**. С. 79.

Поступила в редакцию 10.09.02

## ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF $\alpha$ -PHENYLVINYLPHOSPHONIC ACID ON THE ROTATING PALLADIUM ELECTRODE

N.V. Smirnova, E.A. Astafiev

(Division of Electrochemistry; e-mail: evgenya4a@mail.ru)

The reduction of phenylvinylphosphonic acid (PVPA) was investigated by the method of rotating disk electrode on palladized platinum. The process occurs in the field of potentials of hydrogen adsorption and formation of the  $\alpha$ -phase of palladium hydride at the diffusion reaction control. Kinetic currents of PVPA reduction nonlinearly depend on the reagent concentration (1-25mM) in the whole potential range. The magnitudes of hydrogenation rates under stationary and nonstationary conditions were compared. In first case the first order of reaction with respect to the reagent was found. The rate of the process is reduced when accumulation of adsorption products takes place. The analysis of curves of potential shifts after the addition of the reagent at open circuit after the polarisation current has reached a steady-state value, were accomplished. The current of PVPA reduction substantially decreases and does not depend on the velocity of electrode rotation in the presence of cadmium adatoms. The features of such polarisation curves are probably caused by the specifics of coadsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and sulfate anions.