

## МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ 2-ФЕНИЛИНДАНДИОНА-1,3

Я.Страдынь и В.Кадыш

*Ордена Трудового Красного Знамени Институт органического синтеза  
Академии наук Латвийской ССР, Рига, СССР*

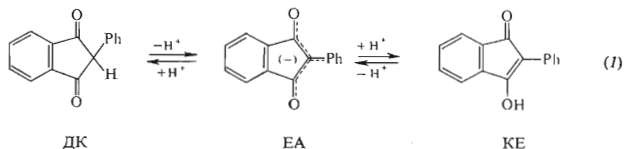
Поступило в редакцию 17 июня 1970

Путем изучения параметров полярографических волн от разнообразных факторов эксперимента выяснен механизм электровосстановления 2-фенилиндандиона-1,3 на ртутном капельном электроде в водно-спиртовых буферных средах в широком интервале pH и концентраций спирта с учетом таутомерно-протолитических превращений этого соединения в растворе и на поверхности электрода. Снятием электрокапиллярных кривых и определением депрессии емкостного тока на полярограммах в присутствии 2-фенилиндандиона-1,3 изучена адсорбируемость различных форм 2-фенилиндандиона-1,3 на электроде в интервале потенциалов от 0 до  $-1,1$  в. Показано, что енолятанионы 2-фенилиндандиона-1,3 адсорбируются на электроде плоскостью индандионового цикла и при высоких концентрациях спирта вытесняются с поверхности электрода. Изучены свойства первой волны электровосстановления 2-фенилиндандиона-1,3 в кинетической области и, исходя из представления об объемном характере рекомбинации енолятанионов с протонами при достаточно больших концентрациях спирта, на основании теории Брдички и Коутецкого рассчитаны константы скорости рекомбинации енолятанионов 2-фенилиндандиона-1,3 с протонами. Обосновано предположение о преобладающем возникновении кетоенольной формы в процессе рекомбинации енолятанионов 2-фенилиндандиона-1,3 с протонами по сравнению с нормальным содержанием кетоенольной формы в растворе.

Создание общей теории полярографических токов, возникающих при электровосстановлении органических соединений, требует накопления конкретного материала об особенностях электровосстановления разнообразных классов органических веществ, о закономерностях адсорбции молекул и ионов на ртутном электроде, о механизме и кинетике электродного процесса.

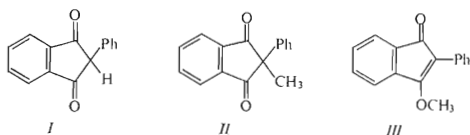
Интересным объектом изучения с этой точки зрения представляется система циклического  $\beta$ -дикетона-индандиона-1,3. Вследствие своеобразного строения молекулы электровосстановление индандионов-1,3 на различных стадиях сочетает в себе особенности электровосстановления хинонов,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов, ароматических монокетонов и анионов органических кислот, причем стадии переноса электрона часто предшествуют быстрые протолитические реакции, осуществляющиеся как в объемном реакционном слое, так и на поверхности электрода с участием адсорбированных частиц<sup>1</sup>.

Общая картина полярографического восстановления осложняется способностью этих соединений к таутомерно-протолитическим превращениям: 2-ариллиндандионы-1,3 в зависимости от условий среды могут существовать в двух таутомерных формах — дикетоформе (ДК) и кетоенольной форме (КЕ), которые при отщеплении протона дают один и тот же мезомерный анион (енолятиаион ЕА)<sup>2,3</sup>:



Развивая начатое ранее<sup>4-9</sup> исследование полярографического восстановления 2-ариллиндандионов-1,3, мы изучили механизм полярографического восстановления производных индандиона-1,3 в смешанных водно-органических средах при различных экспериментальных условиях с учетом „объемных“ и „поверхностных“ протолитических процессов.

Общий механизм электровосстановления индандионовой группировки выяснялся на примере 2-фенилиндандиона-1,3 (I) как наиболее важного, доступного и достаточно стабильного соединения этого ряда. Полученные выводы дополнялись данными изучения других соединений индандионового ряда, в том числе соединений, имеющих строение фиксированной дикето (II) и кетоенольной формы (III).



### Экспериментальная часть

Полярограммы снимались на электронных самопишущих полярографах марки ПЭ-312 ЦЛА и LP-60 с использованием трехэлектродной термостатируемой ячейки<sup>10</sup>. В качестве индикаторного электрода (катода) использовался ртутный капельный электрод (РКЭ) с принудительным отрывом капли, имеющий в основных сериях опытов характеристики  $m = 0,76 \text{ мг/с}$ ,  $t = 0,24 \text{ с}$ .

Анодом служил нас.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , а в некоторых случаях — донная ртуть. Потенциалы отсчитывались по отношению к нас.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Полярграфическое исследование проводилось в водных и водно-спиртовых ацетатно-верональных буферных растворах (интервал pH 4,0—8,5), в универсальных буферных растворах Бриттона-Робинсона (интервал pH 2,0—12,0) при постоянной ионной силе  $\mu = 0,5$ , а также в концентрированной  $H_2SO_4$ .

В зависимости от целей исследования рабочие водно-спиртовые буферные растворы имели различную концентрацию деполаризатора и спирта, различные значения pH, ионной силы и т. д.

Истинные константы протолиза ( $K_{KE}$ ), константы таутомерного равновесия ( $K_T$ ) и частные константы протолиза отдельных таутомерных форм ( $K_K$  и  $K_E$ ) в смешанных водно-спиртовых средах определялись спектрофотометрическим методом<sup>2,11,12</sup>.

Расчет констант скорости взаимодействия анионов 2-фенилиндандиона-1,3 с протонами проводился как приближенным методом Брдижки и Визнера<sup>13</sup>, так и точным методом расчета по Коутецкому<sup>14</sup>.

Оценка адсорбируемости частиц 2-фенилиндандиона-1,3 была произведена путем снятия электрокапиллярных кривых (ЭКК) методом веса капли<sup>15</sup> в интервале потенциалов от 0 до  $-1,5$  в кислой и щелочной среде при различных концентрациях исследуемого вещества и спирта в растворе, а также исследованием депрессии емкостных токов на полярграммах в присутствии деполаризатора до начала его электровосстановления<sup>16</sup>.

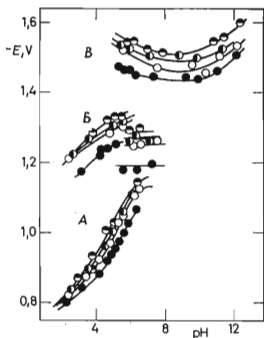


Рис. 1

Зависимости  $E_{1/2}$  волн восстановления 2-фенилиндандиона-1,3 от pH раствора при различных концентрациях этилового спирта в растворе

Концентрация деполаризатора  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; буфер Бриттона-Робинсона;  $\mu = 0,5$ ;  $m = 0,76$  мг/с;  $t = 0,24$  с;  $25^\circ C$ . Концентрация спирта (объемн. %): ● 10, ○ 20, ● 30, ● 40.

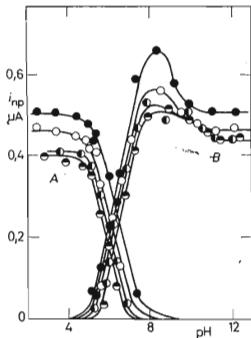


Рис. 2

Зависимости предельных токов  $i_{пр}$  волн A и B 2-фенилиндандиона-1,3 от pH раствора при различных концентрациях этилового спирта в растворе

Концентрация деполаризатора  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; буфер Бриттона-Робинсона;  $\mu = 0,5$ ;  $n = 0,76$  мг/с,  $t = 0,24$  с;  $25^\circ C$ . Концентрация спирта (объемн. %): ● 10, ○ 20, ● 30, ● 40.

### Результаты и их обсуждение

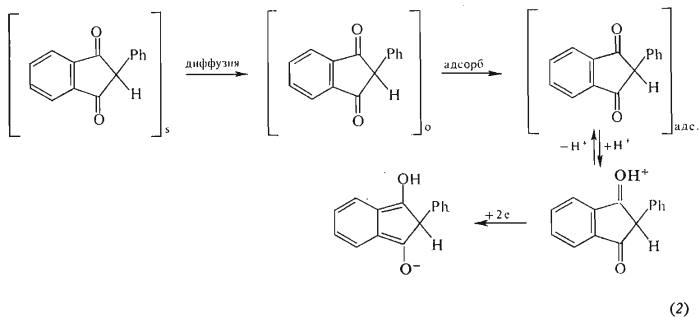
Получены обстоятельные данные о морфологии полярограмм 2-фенилиндандиона-1,3 в водно-спиртовых средах (до 50%  $C_2H_5OH$  об.) в зависимости от pH, доли спирта в смеси, концентрации деполаризатора, ионной силы раствора, периода капания, температуры, добавки поверхностно-активных веществ.

Показано, что при всех концентрациях спирта на полярограммах 2-фенилиндандиона-1,3 наблюдаются в зависимости от pH одна, две или три волны А, Б, В. Общий ход зависимости значений  $E_{1/2}$  и  $i_{пр}$  волн от pH представлен на рис. 1–3.

Проведенные исследования позволили уточнить общую схему механизма электровосстановления 2-фенилиндандиона-1,3 в водно-спиртовых буферных растворах.

#### *Механизм электровосстановления в умеренно кислых средах*

Поскольку в водно-спиртовых средах с невысоким содержанием спирта (до 20% об.) в интервале pH 2,0–4,5 2-фенилиндандион-1,3 существует почти исключительно в дикетоформе, то в электрохимическую реакцию вступают молекулы дикетоформы. После предшествующей поверхностной протонизации они присоединяют два электрона с образованием аниона диендиола (квазидиффузионная волна А):

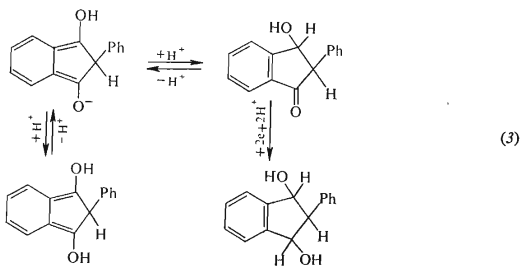


Аналогичная реакция наблюдается и в средах с более высоким содержанием спирта, однако в данном случае выявляется также присутствие кетоенольной формы (см. далее).

Электрохимическая стадия процесса включает в себя элементы обратимости, о чем говорят значения наклонов волн (42–65 мВ), независимость  $E_{1/2}$  волны А

от ионной силы раствора, появление анодной волны на осциллополярограммах и четких пиков на переменноточковых полярограммах 2-фенилиндандиона-1,3 в данной области pH.

Волна B отражает процесс дальнейшего электровосстановления 2-фенилданон-1-ола-3, образующегося в результате процессов, соответствующих волне A:



2-фенилданон-1-ол-3 восстанавливается подобно ароматическому монокетону (модельными формами в данном случае служили 2-фенилданон-1 и 2-фенилданон-1-ол-3).

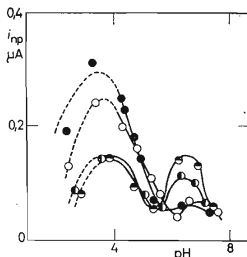


Рис. 3

Зависимость предельного тока  $i_{пр}$  волны B 2-фенилданандиона-1,3 от pH раствора при различных концентрациях этилового спирта в растворе

Концентрация деполаризатора  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; буфер Бриттона-Робинсона;  $\mu = 0,5$ ;  $m = 0,76$  мг/с,  $t = 0,24$  с;  $25^\circ\text{C}$ . Концентрация спирта (объемн. %): ● 10, ○ 20, ● 30, ○ 40.

Высота волны Б, как правило, меньше высоты волны А. Последнее объясняется двойственной реакционной способностью аниона диендиола: при его протонизации образуются как молекулы 2-фенилинданон-1-ола-3, восстанавливающиеся далее, так и неспособные к электровосстановлению, но способные к анодному окислению молекулы диендиола, часть которых диффундирует из приэлектродного пространства в глубь раствора и выходит из сферы реакции.

По мере возрастания рН и, соответственно, потенциала электровосстановления, волна Б постепенно обретает характер поверхностной кинетической волны<sup>1</sup>, что проявляется в образовании спада тока на полярограмме. Это может быть объяснено тем, что адсорбируемость аниона диендиола с увеличением катодного потенциала падает и десорбированные частицы не успевают обеспечить столь высокой скорости предшествующей реакции.

Образование продукта диендиольного строения (уравн. (3)), постулированное ранее на основе характера коммутированных полярограмм<sup>9</sup>, подтверждается также наличием анодного пика на осциллополярограммах и результатами квантово-химических расчетов. Из расчетов МО ЛКАО\* следует, что присоединение к  $\pi$ -электронной системе индандиона-1,3 двух электронов на низшей вакантной МО приводит к образованию новой единой сопряженной  $\pi$ -электронной системы с таким чередованием двоевязности связей, которая соответствовала бы диендиолу (рис. 4).

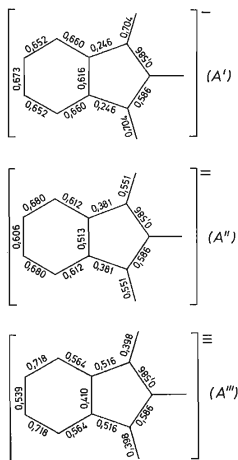


Рис. 4

Рассчитанные методом МО ЛКАО порядки связей в сопряженной системе моноаниона ( $A'$ ), дианиона ( $A''$ ) и трианиона ( $A'''$ ) индандиона-1,3

\* Квантово-химические расчеты проведены Э. Я. Греном.

Неполная обратимость суммарного электродного процесса, представленная волной А, обусловлена как перегруппировкой диендиола в 2-фенилинданон-1-ол-3, так и возможным образованием семициона промежуточного продукта одноэлектронного восстановления, существование которого доказано экспериментальной техникой ЭПР в апротонных средах<sup>17</sup>. Согласно теории Мюллера-Брдички<sup>18</sup>, образование семициона приводит к увеличению наклона волны, что и наблюдается в наших опытах.

#### *Электровосстановление в среднем интервале рН*

Начиная с рН 4,0 на полярографическом поведении 2-фенилиндандиона-1,3 начинает сказываться протолиз молекул в растворе, обуславливающий убывание высот волн А и Б и одновременное появление волны В. Резкое смещение  $E_{1/2}$  волны А к более отрицательным потенциалам с увеличением рН от 4,0 до 6,0 свидетельствует о том, что электродный процесс, соответствующий появлению волны А, включает в себя присоединение еще одного дополнительного протона.

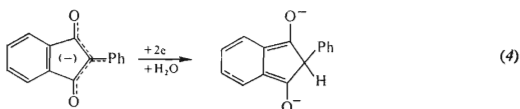
При рН > 5,0 квазидиффузионная волна А постепенно обретает кинетический характер. О кинетической природе волны А говорит несоответствие в этой области рН экспериментальных величин  $i_{пр}$  величинам, рассчитанным по уравнению Ильковича, независимость  $i_{пр}$  от высоты ртутного столба, возрастание  $i_{пр}$  по закону кинетического тока ( $\text{tg } \alpha = 0,53$ ), а также завышенные значения температурного коэффициента предельного тока (4–6% на 1 °С).

Значение  $rK_{пол}$  на два порядка больше  $rK_{ке}$ , причем с увеличением концентрации этилового спирта соотношение этих двух величин почти не меняется. Несоответствие численных значений  $rK_{пол}$  и  $rK_{ке}$ , а также угол наклона зависимости  $\lg [i_k/(i_d - i_k)]$  от рН указывают на то, что причиной возникновения кинетических токов является реакция рекомбинации енолятанионов с протонами<sup>19</sup> (уравн. (1)).

Таким образом, в интервале рН 4,0 ... 7,0 волны А и Б соответствуют электровосстановлению недиссоциированных молекул как существующих в объеме раствора, так и образующихся вследствие рекомбинации енолятанионов с протонами, а волна В соответствует процессу электровосстановления нерекombинированных еолятанионов.

#### *Электровосстановление в щелочной среде*

В водно-спиртовых средах, имеющих рН > 7,0, электровосстановлению подвергаются енолятанионы, так как из-за незначительной концентрации доноров протонов предварительная рекомбинация енолятанионов с донорами протонов уже не может совершиться с достаточной скоростью. О том, что восстанавливающей частицей является анион, говорит смещение  $E_{1/2}$  в сторону менее катодных потенциалов с увеличением ионной силы раствора.

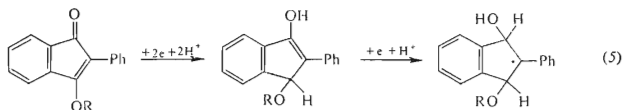


В результате электровосстановления енолятионов образуется анион диендиола, который при достаточной концентрации протонов в растворе способен к последующей протонизации с образованием 2-фенилинданон-1-ола-3, восстанавливающегося при менее катодных потенциалах, чем исходные енолятионы 2-фенилиндандиона-1,3 (уравн. (3)). Вследствие этого в области рН 7,5–8,5  $i_{пр}$  волны В достигает значений трехэлектронной волны, а кривая зависимости  $i_{пр}$  от рН проходит через максимум, который тем выше, чем больше период капания  $t$ . В интервале рН 7,0 ... 9,0 волна В является слитной — она состоит из двух волн, первая из которых соответствует электровосстановлению енолятиона (уравн. (4)), а вторая — электровосстановлению 2-фенилинданон-1-ола-3 (уравн. (3)).

#### Механизм электровосстановления кетоенольной группировки

Как указывалось, в растворах 2-фенилиндандиона-1,3 наряду с дикетоформой присутствует кетоенольная форма, содержание которой возрастает с увеличением концентрации спирта (таблица I).

Изучение полярографического поведения соединений, имеющих строение фиксированной кетоенольной формы, показало, что если кетоенольная группировка сопряжена с  $\pi$ -электронной системой ароматического ядра, то в области потенциалов от  $-0,7$  до  $-1,1$  в появляется двухэлектронная волна восстановления кетоенольной группировки индонового цикла, а вслед за ней при  $-1,1$  до  $-1,2$  в одноэлектронная волна восстановления сопряженной этиленовой связи  $C=C$ .

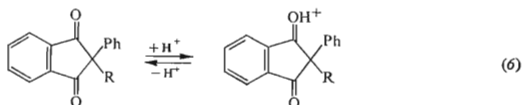


В случае 1-этоксид-2-ариллиндонов-1 первая волна электровосстановления кетоенольной группировки лежит при более положительных потенциалах (на 150–180 мВ) по сравнению с волной электровосстановления дикетоформы 2-фенилиндандиона-1,3, что может быть объяснено включением 2-фенильного

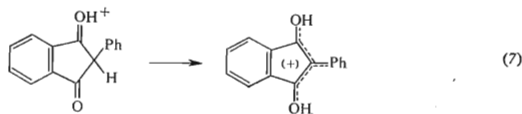


цикла в общую  $\pi$ -электронную систему. Однако электровосстановление кетоенольной формы не заключается в столь симметричной перестройке  $\pi$ -электронной системы, поэтому электрохимический процесс менее обратим (наклон воли 90–100 мВ) и даже при дифференциальной записи волны выражены хуже.

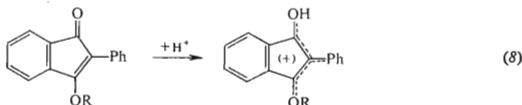
Электровосстановление кетоенольной формы, как и дикетоформы 2-арил-индандиона-1,3, требует предшествующей протонизации молекулы, однако протонизация в обоих случаях, по-видимому, не приводит к образованию катиона единого строения. Об этом свидетельствуют как различие второй стадии электровосстановления в случае кетоенольной и дикетонной форм, так и результаты спектрофотометрических измерений, проведенных в среде концентрированной  $H_2SO_4$ . При протонизации соединения со строением фиксированной дикетоформы (2-метил-2-фенилиндандиона-1,3) в  $H_2SO_4$  образуется несимметричный катион (поглощение при 240 нм):



При протонизации нефиксированного соединения (2-фенилиндандиона-1,3) сначала также образуется несимметричный катион (уравн. (6)), однако последний постепенно (в течение  $\sim 1,5$  час.) перестраивается в симметричный (поглощение при 272 нм):



При протонизации кетоенольной формы сразу образуется симметричный катион:



Термодинамические константы протонизации индандионовой группировки, соответствующие процессу (6) лежат при  $pK_{KH^+} = -6,9 \pm 0,2$ . Аналогичный

процесс протонизации, по-видимому, имеет место и на поверхности электрода перед присоединением электрона, однако вследствие высокой адсорбируемости деполаризатора осуществляется он при значительно более высоких значениях рН.

Образованием двух катионов различного строения можно объяснить отличие между электровосстановлением дикето- и кетоенольной форм.

Кинетический характер волны А в среднем интервале рН свидетельствует о рекомбинации енолятанионов с протонами. Известно, что кинетический полярографический ток может иметь „объемный“, „объемно-поверхностный“ или „поверхностный“ характер в зависимости от того, вступают ли частицы в предшествующие протолитические реакции в объемном реакционном слое или на поверхности электрода<sup>1</sup>. Для выяснения характера кинетического тока и влияния адсорбируемости на параметры полярографического тока была непосредственно определена адсорбируемость 2-фенилиндандиона-1,3 и его аналогов, имеющих фиксированное строение дикето- и кетоенольной форм, методом снятия ЭКК и методом депрессии емкостного тока на полярограммах.

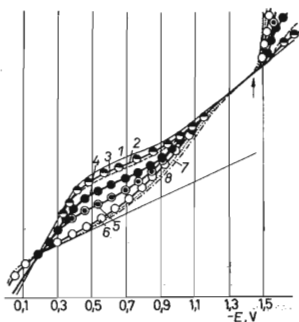
#### Адсорбируемость 2-фенилиндандиона-1,3

Анализ ЭКК показал<sup>20</sup>, что анионы 2-фенилиндандиона-1,3 в щелочной среде заметно адсорбируются при потенциалах положительной ветви кривой. Начиная с  $-0,8$  до  $-1,0$  в ЭКК енолятанионов сливаются с ЭКК фона, т. е. слияние происходит до начала электровосстановления енолятанионов (потенциал выделения  $-1,2$  до  $-1,3$  в), а также до потенциалов площадки предельного тока волны А при рН  $>$  рК<sub>а</sub>.

Рис. 5

Депрессия емкостного тока на полярограммах 2-фенилиндандиона-1,3 в зависимости от различной концентрации 2-фенилиндандиона-1,3 в растворе

10% водно-спиртовый буферный раствор Бриттона-Робинсона; рН 10,0; чувствительность 1/20. Концентрация (моль/л): 1 фон; 2  $2 \cdot 10^{-5}$ ; 3  $4 \cdot 10^{-5}$ ; 4  $8 \cdot 10^{-5}$ ; 5  $1,6 \cdot 10^{-4}$ ; 6  $3,2 \cdot 10^{-4}$ ; 7  $6,4 \cdot 10^{-4}$ ; 8  $1,0 \cdot 10^{-3}$ .



С увеличением содержания 2-фенилиндандиона-1,3 адсорбируемость увеличивается, достигая, например в 30%-ном водно-спиртовом растворе, предельного значения при концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Максимальная адсорбция енолятанионов наблюдается при  $-0,2$  в. Точка нулевого заряда при добавлении 2-фенилиндандиона-1,3 в концентрации  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л смещается в отрицательную сторону приблизительно на 200 мв.

С увеличением концентрации этилового спирта в растворе, а также со смещением потенциала от точки максимальной адсорбции в отрицательную сторону адсорбируемость уменьшается.

Значение  $\Gamma_{\infty}$  в точке максимальной адсорбции ( $-0,2$  в) в щелочной среде равно  $2,0 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>. С увеличением концентрации спирта значения  $\Gamma_{\infty}$  слегка уменьшаются, что обусловлено, по-видимому, вытеснением адсорбированных на поверхности частиц 2-фенилиндандиона-1,3 молекулами органического растворителя. Надежность значения  $\Gamma_{\infty}$  была оценена также независимым путем: используя молекулярные модели Стьюарта-Бриглеба были рассчитаны площади, занимаемые енолятанионами 2-фенилиндандиона-1,3, адсорбируемыми плоскостью индандионового цикла или ребром — перпендикулярно к поверхности ртутной капли. Оказалось, что при адсорбции анионов плоскостью индандионового цикла  $\Gamma_{\infty}$  должна иметь значение  $1,8 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>, а при перпендикулярном расположении анионов по отношению к поверхности электрода — значение  $1,1 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>. Хоро-

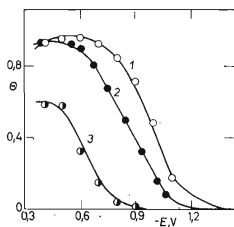


Рис. 6

Зависимость степени заполнения от потенциала для 2-фенилиндандиона-1,3 в буферных растворах Бриттона-Робинсона с различным содержанием этилового спирта

1 Водный раствор, pH 10,0; 2 10% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, pH 10,0; 3 40% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, pH 10,0.

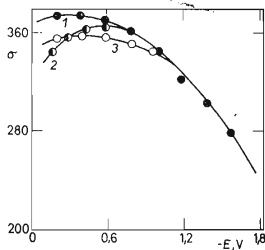


Рис. 7

Электрокапиллярные кривые 2-фенилиндандиона-1,3 в 10% этиловом спирте на фоне 1,0 н KCl

Концентрация 2-фенилиндандиона-1,3  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $m = 0,88$  мг/с. 1 фон; 2 pH 11,0; 3 pH 2,0 [дин/см].

шее совпадение первого из приведенных значений  $\Gamma_{\infty}$  с экспериментально найденным свидетельствует, что из двух возможных вариантов расположения адсорбированных анионов на поверхности электрода реализуется расположение плоскостью индандионового цикла.

Однако по характеру ЭКК удалось определить степень адсорбируемости анионов лишь до потенциала  $-0,8$  в, так как с дальнейшим увеличением потенциала ЭКК раствора, содержащего анионы 2-фенилиндандиона-1,3, и ЭКК фона практически сливаются. С целью изучения адсорбируемости анионов в более широком диапазоне потенциалов (до  $-1,1$  или  $-1,2$  в) было проведено исследование депрессии емкостных токов на полярограммах по методике<sup>16</sup>.

На основании исследования депрессий емкостного тока (рис. 5) были приближенно рассчитаны величины заполнения поверхности при потенциалах  $-0,4$  до  $-1,2$  в в растворах с различным содержанием спирта (рис. 6).

Оказалось, что в сильно щелочной среде, где в растворе практически существуют лишь енолятанионы, в 10%-ном этиловом спирте при потенциалах  $-1,1$  до  $-1,2$  в степень заполнения ( $\Theta$ ) имеет значение 0,05, т. е. заполнение поверхности веществом в условиях опыта составляет  $\sim 5,0\%$ .

Однако начиная с потенциала  $-1,2$  в адсорбируемость енолятанионов падает ниже 2,0% и уже не может быть определена методом депрессии емкостного тока. При возрастании концентрации спирта в растворе адсорбируемость частиц деполаризатора падает. Так, в 40%-ном этиловом спирте адсорбируемость енолятанионов падает ниже 2% уже при потенциалах  $-0,9$  до  $-1,0$  в, а при потенциалах площадки предельного тока волны А ( $-1,1$  до  $-1,2$  в) и тем более при потенциалах электровосстановления енолятанионов ( $-1,3$  до  $-1,6$  в) их адсорбция практически не имеет места.

На основании ЭКК, снятой в кислой среде, оценена адсорбируемость недиссоциированных молекул 2-фенилиндандиона-1,3 (рис. 7). Оказалось, что при потенциалах положительной ветви ЭКК адсорбируемость анионов приближается к адсорбируемости недиссоциированных молекул и даже несколько превышает ее. Это объясняется тем, что енолятанион является носителем отрицательного заряда, поэтому помимо специфической адсорбции между ним и поверхностью электрода имеет место чисто электростатическое взаимодействие. При потенциалах же отрицательной ветви ЭКК, наоборот, адсорбируемость недиссоциированных молекул значительно превышает адсорбируемость анионов.

Сильной адсорбируемостью дикетоформы на поверхности электрода при потенциалах ее электровосстановления может быть объяснено отсутствие корреляции значений  $E_{1/2}$  2-ариллиндандионов-1,3 с параметрами строения в кислой среде.

Присутствие кетоенольной формы обуславливает более резкую депрессию емкостного тока, следовательно, она адсорбируется сильнее дикетоформы.

Это объясняется тем, что кетенольная форма имеет наиболее развернутую систему  $\pi$ -электронов, так как сопряжение распространяется и на фенильный цикл в 2-положении, в то время как в дикетоформе сопряжение распространяется только на фталоильный цикл, и следовательно,  $\pi$ -система может более эффективно взаимодействовать с положительно заряженной поверхностью ртути.

Таким образом, в растворах с малым содержанием этилового спирта адсорбция анионов при потенциалах их рекомбинации с протонами ( $-1,1$  до  $-1,2$  в) столь существенна, что протолитические реакции должны осуществляться, главным образом, на поверхности электрода. В пользу этого говорят также:

а) сравнительно низкие температурные коэффициенты волны А в кинетической области, являющиеся следствием того, что повышение температуры способствует как увеличению скорости предшествующей реакции, так и конкурентно-му процессу десорбции частиц деполяризатора с поверхности электрода.

б) отсутствие зависимости функции  $i_k/(i_d - i_k) \cdot (1/t^{1/2})$  от периода капания, что может говорить либо о чисто объемной реакции протонизации, либо об объемно-поверхностной реакции рекомбинации, протекающей в условиях, когда процесс адсорбции близок к равновесному<sup>21</sup>.

Однако с увеличением концентрации спирта адсорбируемость енолятанионов резко падает, и, как показало исследование депрессии емкостных токов, в 40%-ном этиловом спирте при потенциалах  $-1,1$  до  $-1,2$  становится неуловимой. Хотя нельзя утверждать, что рекомбинация енолятанионов 2-фенилиндандиона-1,3 с протонами в данном случае происходит исключительно в объемном реакционном слое, однако можно считать, что в области интересующих нас потенциалов процесс рекомбинации при больших концентрациях спирта в растворе (30–50% об.) носит преимущественно объемный характер.

Этот вывод подтверждается рядом полярографических данных, в частности:

а) отсутствием влияния поверхностно-активных веществ на высоту волны А в кинетической области; б) прямой пропорциональностью между величиной  $i_{пр}$  волны А и содержанием 2-фенилиндандиона-1,3 в растворе в интервале концентраций  $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л; в) отсутствием перегибов на графике зависимости  $\lg [i_k/(i_d - i_k)]$  от  $E$  при малых периодах капания; г) тем, что значения  $pK_{пол}$  и  $pK_a$  отличаются между собой на два порядка, а не на четыре-шесть и более порядков, как это часто имеет место в случае поверхностных протолитических процессов<sup>22</sup>.

Исходя из представления об объемном характере рекомбинации енолятанионов с протонами при достаточно больших концентрациях спирта в растворе, нами были рассчитаны значения констант скорости рекомбинации енолятанионов 2-фенилиндандиона-1,3 с ионами гидроксония  $k_r$  и константы скорости диссоциации молекулярной формы  $k_d$ . Так как енолятанион способен рекомбинироваться двояким образом (уравн. (1), то чисто формально были рассчитаны

значения как суммарных констант скорости рекомбинации  $k_r^{KE}$ , так и констант рекомбинации по атомам кислорода  $k_r^E$  и атомам углерода  $k_r^K$  в отдельности<sup>20</sup> (таблица I).

Таблица I

Константы протолитического равновесия и константы скорости протолитиза для 2-фенилиндандиона-1,3 в водно-спиртовых растворах с различной концентрацией спирта  
 $t = 0,14$  с;  $k_r$  имеют размерность л. моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>.

$C_2H_5OH$ % об.	$pK_{KE}$	$pK_K$	$pK_E$	$pK_T$	$pK_{пол}$	$k_r^{KE}$	$k_r^K$	$k_r^E$
10	3,95	3,93	2,54	1,40	6,17	$3 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^{10}$
20	4,05	4,02	2,86	1,15	6,13	$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^{10}$
30	4,15	4,09	3,23	0,85	6,10	$6 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^9$
40	4,30	4,20	3,61	0,58	6,07	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$
50	4,40	4,25	3,87	0,37	6,04	$2 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^8$

В случае чисто объемных протолитических процессов константы скорости рекомбинации анионов с протонами увеличиваются по мере увеличения содержания этилового спирта в растворе, т. е. при уменьшении ионизирующей силы растворителя<sup>23</sup>. Обратный эффект, наблюдаемый в нашем случае, а именно: повышенные значения  $k_r$  в 10–20%-ном этиловом спирте по сравнению со значениями в 30–50%-ном этиловом спирте служат косвенным подтверждением выводов, сделанных на основании изучения емкостных токов, а именно того, что в растворах с малым содержанием органического растворителя поверхностные эффекты оказывают значительное влияние на кинетику рекомбинации енолятанионов с протонами.

Полученные величины констант скорости рекомбинации анионов 2-фенилиндандиона-1,3 по порядку величины близки к значениям констант скорости рекомбинации анионов других  $\beta$ -дикетонных, полученных Эйгеном и сотр. при помощи релаксационных методов<sup>24</sup>.

В ходе рекомбинации амбидентного аниона кетоенольная форма образуется в больших концентрациях, чем это соответствует константе таутомерного равновесия при данной концентрации спирта. Этот вывод был сделан на основании того факта, что при полярографировании 2-фенилиндандиона-1,3 в средах с высоким содержанием спирта заметно появление предволны  $A'$  при потенциалах  $-0,9$  до  $-1,0$  в, а также возникновение волны  $B'$  в области потенциала  $-1,2$  в. Значения  $E_{1/2}$  волн  $A'$  и  $B'$  примерно соответствуют значениям  $E_{1/2}$

первой и второй волн енольного эфира 2-фенилиндандиона-1,3. Это позволяет предположить, что на полярограмму электровосстановления дикетоформы 2-фенилиндандиона-1,3 накладывается полярограмма электровосстановления кетоенольной формы, причем наиболее отчетливо наложение проявляется в слабо кислых средах при значениях  $pH > pK_a$ .

Увеличение высот волн  $A'$  и  $B'$  с увеличением концентрации спирта в растворе говорит о том, что восстанавливающаяся кетоенольная форма в растворе образуется за счет смещения кетоенольного равновесия в растворах с большой концентрацией спирта<sup>2</sup>. Однако сравнение содержания кетоенольной формы, рассчитанного из параметров таутомерно-протолитического равновесия, с фактическим содержанием кетоенольной формы в полярографируемом растворе, определенным на основании полярографических данных при значениях  $pH > pK_{KE}$ , показало, что восстанавливающаяся кетоенольная форма, кроме того, образуется и за счет рекомбинации енолятианионов с протонами. Так, в соответствии с величиной  $K_T$  (таблица) количество кетоенольной формы в 40%-ном спирте составляет 14%, из полярографических же данных вытекает, что при той же концентрации спирта содержание кетоенольной формы составляет 55%. Следовательно, около 80% от общего количества восстанавливающейся на электроде кетоенольной формы образуется в ходе рекомбинации.

В настоящее время проводится точная оценка содержания кетоенольной формы, возникающей в ходе рекомбинации, путем разрешения слившихся полярографических волн с использованием электронной вычислительной машины. Разработана методика записи полярограмм в цифровом виде<sup>2,5</sup> с последующей передачей импульсов непосредственно на электронную вычислительную машину „Найри“ и обработкой информации по предложенному для данного случая алгоритму.

В пользу преимущественного образования кетоенольной формы в приэлектродном слое в процессе рекомбинации говорят следующие соображения:

а) электровосстановление кетоенольной группировки осуществляется при менее катодных потенциалах, чем электровосстановление дикетоформы, что должно способствовать направленности рекомбинации в сторону образования кетоенольной формы; б) экспериментально найденные значения  $pK_E$  для 2-фенилиндандиона-1,3 на 1,5 порядка ниже значений  $pK_K$ , а рассчитанная плотность  $\pi$ -электронов на атоме кислорода в анионе 2-фенилиндандиона-1,3 ( $q_o = 1,536$ ) гораздо выше, чем соответствующая плотность на атоме углерода ( $q_c = 0,837$ ), вследствие чего, согласно уравнению Бренстедта, соответствующие константы скорости протонизации по атому О должны быть выше констант скорости протонизации по атому С; в) экспериментально найденные полярографические значения константы  $k_r$  для анионов 2-фенилиндандиона-1,3 ( $\sim 10^8$  л. моль<sup>-1</sup> . с<sup>-1</sup>) ближе к значениям скорости рекомбинации, найденным Эйгеном для образования енольной формы, ( $10^{10}$  л. моль<sup>-1</sup> . с<sup>-1</sup>), чем к значениям  $k_r$ , найденным для образования дикетоформы ( $10^5$  л. моль<sup>-1</sup> . с<sup>-1</sup>), адсорбируе-

мость же кетоенольной формы на РКЭ превышает адсорбируемость дикетоформы; 2) убывание анодного тока на коммутированных полярограммах и осциллополярограммах 2-фенилиндандиона-1,3 происходит при более низких значениях pH, чем убывание катодного тока волны А, именно вблизи значений  $pK_a$ , что может быть объяснено отсутствием у первичного продукта электровосстановления — кетоенольной формы — способности к обратному электроокислению<sup>9</sup>; в средах с высоким содержанием спирта анодная волна 2-фенилиндандиона-1,3 исчезает совсем.

В процессе электровосстановления наряду с рекомбинацией по О атому возможна и рекомбинация по С атому. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что значения  $k_T^E$  и  $k_T^K$ , полученные нами в 40%-ных водно-спиртовых растворах, различаются незначительно и по своим величинам занимают промежуточное положение между константами рекомбинации по С и О атому, найденным в работе<sup>24</sup>.

#### Литература

1. Mairanovskii S. G.: J. Electroanal. Chem. 3, 166 (1962).
2. Линаберг Я., Нейланд О., Вейс А., Ванег Г.: Докл. Акад. Наук СССР 154, 1385 (1964).
3. Страдынь Я., Эрмане Э., Думпис Т., Линаберг Я., Вана Г.: Ж. орг. хим. 1, 388 (1965).
4. Danek A.: Dissert. Pharm. 16, 323 (1964).
5. Stradin J., Tutane I., Vanag G.: *Polarography* II, p. 731. Mc Grave, 1966.
6. Тутане И. К., Страдынь Я. П.: Ж. общ. хим. 37, 1962 (1967).
7. Страдынь Я. П., Тутане И. К., Ванег Г. Я.: Ж. анал. хим. 20, 1239 (1965).
8. Страдынь Я. П., Тутане И. К.: Ж. общ. хим. 37, 1956 (1967).
9. Тутане И. К., Страдынь Я. П.: Электрохимия 4, 398 (1968).
10. Майрановский С. Г., Титов Ф. С.: Ж. анал. хим. 15, 121 (1960).
11. Алберт А., Сергент Е.: *Константы ионизации кислот и оснований*, стр. 64. Изд. Химия, Москва 1964.
12. Линаберг Я. Я., Вейс А. Р.: Изв. Акад. Наук Латв. ССР, сер. хим. 1965, 424.
13. Brdička R., Wiesner K.: Этот журнал 12, 138 (1947).
14. Koutecký J.: Этот журнал 18, 597 (1953).
15. Nürnberg H. W., Wolf G.: Этот журнал 30, 3997 (1965).
16. Майрановский С. Г.: Электрохимия 1, 164 (1965).
17. Гавар Р. А., Страдынь Я. П.: Изв. Акад. Наук Латв. ССР, сер. хим. 1970, 115.
18. Brdička R.: Z. Elektrochem. 47, 314 (1941).
19. Brdička R.: *Prace konferencji polarograficznej*, стр. 31. Warszawa 1956.
20. Страдынь Я. П., Кадыш В. П.: *Сб. Электрохимические процессы с участием органических веществ*, стр. 116. Изд. Наука, Москва 1970.
21. Майрановский С. Г., Белокопос Е. Д., Гультия В. П., Лишета Л. И.: Электрохимия 2, 693 (1966).
22. Майрановский С. Г.: *Каталитические и кинетические токи в полярографии*, стр. 114. Изд. Наука, Москва 1966.
23. Гультия В. П., Майрановский С. Г.: Электрохимия 1, 1295 (1965).
24. Eigen M.: Chem. Ber. 98, 1623 (1965).
25. Огле Я. В., Томсон П. Э., Тутане И. К., Страдынь Я. П.: Заводск. лаб., в печати.