

## Застосування хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом для дослідження електрохімічних властивостей *o*-дигідроксибензену

О.В. Білий, Р.Л. Галаган\*, Н.Є. Карловська, О.А. Лут

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, м. Черкаси, Україна

\*Corresponding author. E-mail: garol@ukr.net

Paper received 12.03.15; Accepted for publication 24.03.15.

**Анотація.** Фундаментальне значення похідних гідроксибензенів в біологічних системах, застосування їх при розробці нових електрохімічних методів дослідження кінетики і механізму електродних процесів стимулює створення аналітичних методик визначення дигідроксибензенів [9,13]. З використанням варіанту хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом (ХПКЗС) «швидкість зміни потенціалу-потенціал» отримано циклічні диференціальні хронопотенціограми  $dE/dt = f(E)$  (далі циклограми) для кислих та близьких до нейтральності хлоридних розчинів *o*-дигідроксибензену на платиновому мікроелектроді. Вивчено вплив концентрації хлорид-іонів фону, величини рН розчину на параметри циклограм. Підбрано оптимальні умови використання індикаторного платинового мікроелектрода та хлоридного фону. Одержані дані зіставлено з результатами дослідження розчинів *o*-, *n*-дигідроксибензенів [1-3] та *o*-, *n*-бензохінонів [10,11,14,16] постійнострумовими методами.

**Ключові слова:** система "*o*-дигідроксибензен – *o*-бензохінон", мікроелектрод, циклограма  $dE/dt = f(E)$

**Вступ.** У природі сполуки, що мають хіноїдну структуру, часто є учасниками окисно-відновних реакцій в електронотранспортних ланцюгах біологічних систем [11].

Використання сучасних експериментальних методик та нових електродних матеріалів обумовило розширення кола електрохімічних методів дослідження та електроаналізу органічних і біоорганічних речовин [2]. Зокрема, ХПКЗС була з успіхом використана у вивченні електрохімічних властивостей органічних ізомерів [7].

Кінетика редокс-процесів в розчинах *o*-, *n*-дигідроксибензенів досліджувалась в роботах [9-11, 13-15] як на платиновому електроді, так і на інших твердих, зокрема, на графітових електродах [4] у фонових розчинах різної буферної ємності та величини рН. Більшість органічних сполук має помітну поверхневу активність на межі метал-розчин. Метод ХПКЗС дає можливість одержувати електродний сигнал і нефарадєвського процесу [7], виявляти в розчині і такі деполіаризатори, для яких не одержуються класичні вольтамперограми та полярограми.

В наших дослідженнях на платиновому мікроелектроді показано [1-4], що характер поляризаційних залежностей та критерії визначення природи електродного процесу за характерними зубцями на циклограмах принципово не відрізняються від прийнятих у разі застосування ртутних електродів [5,7].

**Мета даної роботи:** продовжити розпочаті нами раніше [4] дослідження можливості використання ХПКЗС для вивчення та аналізу механізму редокс-процесів у водних розчинах ароматичних органічних речовин, зокрема, *o*-дигідроксибензену.

**Методика експерименту.** Для одержання циклограм (рис. 1,2) в даній роботі використано апаратно-програмний комплекс [2] з удосконаленою нами електричною схемою поляризації електроду, яка відрізняється від наведеної в літературі [6] автоматичним встановленням початкового по-тенціалу ( $E_{\text{поч}}$ ) і комп'ютерною їх реєстрацією.

Досліджували кислі розчини *o*-дигідроксибензену ( $1 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) на фоні хлоридної кислоти та

кислоти з калій хлоридом (1 моль/л). Величина рН кислих розчинів була однаковою. Близький до нейтральності розчин готували на фоні розчинів калій хлориду.

**Обговорення.** Існує достатня кількість літературних джерел, в яких механізм процесів для систем "*o*-, *n*-дигідроксибензен – *o*-, *n*-бензохінон" досліджено з використанням постійнострумових методів [5, 9, 11, 13-15]. Вважають [10, 16], що процес електроокиснення *n*-дигідроксибензену до *n*-бензохінону є двоелектронним. Втрата першого і другого електронів проходить послідовно з близькими швидкостями і ускладнена адсорбцією. При цьому зв'язок молекул з поверхнею, через зменшення адсорбційної здатності, послаблюється. Вважають, що оборотний максимум при потенціалі 0,67 В на вольтамперограмі  $I = f(E)$  обумовлений електроокисненням *n*-дигідроксибензену до *n*-бензохінону. Процес перенесення електронів з молекул, які надходять з об'єму розчину, полегшений у порівнянні з молекулами, адсорбованими на поверхні електрода, що пояснюється їх попередньою реорганізацією (зміна довжин хімічного зв'язку тощо) в потужному полі електроду [13]. На нашу думку, і анодний, і катодний зубці на циклограмі, що одержані ХПКЗС [1] для кислотного хлоридного розчину *n*-дигідроксибензену теж відповідають двохелектронному процесу. Адже величина по-тенціалу анодного зубця така ж, як і для оборотного максимуму на динамічній вольтамперограмі  $I = f(E)$  [10].

Для розчинів *n*-дигідроксибензену та похідних *o*-дигідроксибензену, при швидкості розгортки потенціалу 10 В/с, на вольтамперограмах, одержаних на скловуглецевому електроді, спостерігали роздвоєння і катодного, і анодного максимумів. Збільшення швидкості розгортки потенціалу дає можливість точніше з'ясувати механізм редокс-процесів у досліджуваних системах [13]. У разі електроокиснення похідних *o*-дигідроксибензену, що містять електронодонорну групу, необоротність вважають наслідком необоротного утворення сполуки між *o*-бензохіноном і *o*-дигідроксибензеном за рахунок водневих зв'язків [9,11]. Крім того, у водному кислому середовищі бензохінони гідроксилуються.

Для бензохінонів, із застосуванням платинового електрода, спостерігали [10, 12] оборотні полярографічні хвилі. Вважають, що можливість утворення при цьому семіхінона виражена слабо.

Для хлоридного кислотного розчину *o*-дигідроксибензену при анодній поляризації електрода, початковому потенціалі 0,10 В, розгортці потенціалу 1,00 В циклограма (рис. 1) має помітну відмінність у порівнянні з *n*-дигідроксибензеном [1]. Зокрема, на її анодній частині спостерігається сповільнення зростання величини  $dE/dt$  в межах потенціалів 0,30–0,40 В і виникнення негострого зубця при 0,77 В, а на катодній частині – двох зубців, відповідно при 0,34 та 0,77 В. На анодній частині циклограми не має місця сповільнення зростання величини  $dE/dt$  в межах потенціалів 1,00–1,10 В, яке спостерігається на циклограмі фону і обумовлено хлорид-іонами, що вказує на значно більшу електрохімічну активність *o*-дигідроксибензену у порівнянні з хлорид-іонами. Це визначає залежність глибини характерних зубців від концентрації *o*-дигідроксибензену. Очевидно, що зубець при 0,77 В на анодній частині циклограми відповідає процесу елек-

троокиснення *o*-дигідроксибензену з утворенням хіноїдної структури. На катодній частині циклограми зубці за своїми розмірами значно менші. Причиною різниці в розмірах зубців може бути хімічне перетворення утвореного *o*-бензохінону до початку процесу його електровідновлення [11]. Перетворення *o*-бензохінону залежить від рН розчину. При рН < 4 *o*-бензохінон може приєднувати воду з утворенням 1,2,4-тригідроксибензену, який при взаємодії з *o*-бензохіноном дає 2-дигідрокси-*n*-бензохіноном [15]. Відомо, що і неорганічні кислоти можуть приєднуватися до *o*-бензохінону як до ненасиченого кетону. Внаслідок цього настає перетворення хіноїдної системи в бензоїдну і утворюється заміщений *o*-дигідроксибензен, а саме у розчині хлоридної кислоти утворюється 1,2-дигідрокси-3-хлоробензен. Крім того, в кислому середовищі *o*-бензохінон при електрохімічному відновленні протонується з утворенням асоціатів між *o*-дигідроксибензеном і *o*-бензохіноном та *o*-дигідроксибензеном і 2-гідрокси-*n*-бензохіноном, які, як можна припустити, можуть електровідновлюватися при катодній поляризації електрода.

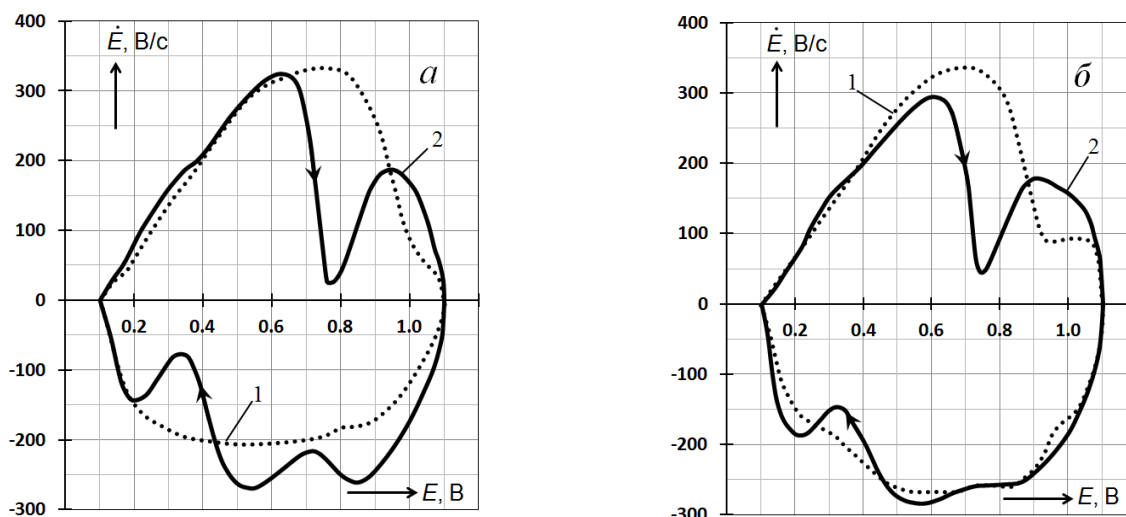


Рис. 1. Циклограми (початкова анодна поляризація;  $E_{\text{поч.}} = 0,10$  В; розгортка потенціалу РП = 1,00 В; рН = 0,9):  
 а) 1 – фон HCl,  $c = 1$  моль/л; 2 – *o*-дигідроксибензен,  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  
 б) 1 – фон KCl,  $c = 1$  моль/л; 2 – *o*-дигідроксибензен,  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Меншу електродну активність *o*-бензохінону можна пояснити і слабкішою адсорбційною здатністю його у порівнянні з *o*-дигідроксибензеном, адже вона вища для ароматичних сполук. Наявність двох чітких катодних зубців вказує на два процеси електровідновлення, які помітно відрізняються за швидкістю. Якщо прийняти, що кожний катодний зубець відповідає двоелектронному процесу, то електровідновлення протікає з участю стійких до диспропорціювання семіхінонів. Протонований аніон семіхінону в кислих розчинах *n*-бензохінону [16] був виявлений методом парамагнітного резонансу.

Більш позитивний потенціал анодного зубця (0,77 В) для системи "*o*-дигідроксибензен – *o*-бензохінон" (рис. 1, а) у порівнянні з потенціалом (0,67 В) для системи "*n*-дигідроксибензен-*n*-бензохінон" [1] можна пояснити положенням молекул *o*-дигідроксибензену під кутом до поверхні електрода [15], і, відповідно, їх слабкішою адсорбцією на електроді, яка передує електродному процесу.

Для кислих розчинів калій хлориду глибини характерних зубців на циклограмі *o*-дигідроксибензену на такому фоні зменшуються (рис. 1, б). Така зміна параметрів циклограм узгоджується з міркуванням, наведеним в дослідженні [4], згідно якого збільшення концентрації хлорид-іонів фону обумовлює можливість участі в окисненні *o*-дигідроксибензену і атомарного кисню. Він є продуктом взаємодії з водою електролітичного хлору.

Тож збільшення концентрації аніонів фону (кислий розчин солі) знижують чутливість виявлення *o*-дигідроксибензену. Вважаємо, що початковий катодний напрям поляризації електрода (рис. 2, а) обумовив достатньо повну взаємодію утвореного *o*-бензохінону з водою та хлоридною кислотою. Поява при цьому в розчині 1,2,4-тригідроксибензену та 1,2-дигідрокси-3-хлоробензену забезпечує можливість анодного окиснення 1,2-дигідрокси-3-хлоробензену, як більш сильного відновника у порівнянні з *o*-дигідроксибензеном та 1,2,4-тригідроксибензеном, і появу анодного зубця.

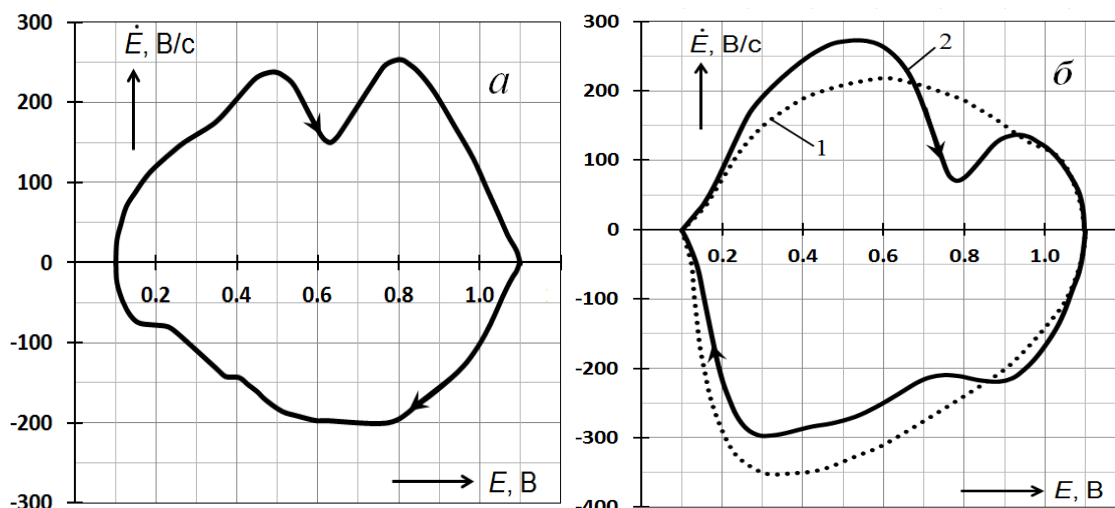


Рис. 2. Циклограми розчину *o*-дигідроксибензену ( $c = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л):

а) початкова катодна поляризація;  $E_{\text{поч}} = 1,1$  В; розгортка потенціалу РП=1,0 В; рН = 0,9; фон НСІ,  $c = 1,0$  моль/л;  
 б) початкова анодна поляризація;  $E_{\text{поч}} = 0,1$  В; РП = 1,0 В; рН = 6,85;  
 1 – фон КСІ,  $c = 1,0$  моль/л; 2 – *o*-дигідроксибензен

З врахуванням літературних даних стосовно електрохімії дигідроксибензенів і бензохінонів та одержаних нами ХПКЗС характеристик електродного процесу для кислих хлоридних розчинів *o*-дигідроксибензену можемо говорити про аналогію схеми електроокиснення його зі схемою для редокс-системи "*n*-дигідроксибензен-*n*-бензохінон" [15,16]. Зокрема, анодний процес (0,77 В) протікає з віддачею двох електронів, а саме першого електрона від молекули *o*-дигідроксибензену, а другого від його катіон-радикалу. Утворений при цьому бікатіон-радикал депротонується з утворенням *o*-бензохінону. Електровідновлення *o*-бензохінону (0,77 В), як катодний процес, протікає з приєднанням двох електронів, яке супроводжується протонізацією з утворенням асоціату за рахунок водневих зв'язків між *o*-дигідроксибензеном і *o*-бензохіноном. Утворенню асоціатів у цілому сприяє те, що негативний заряд у бензохінонів переважно сконцентрований на атомах Оксигену. Через повільне гідроксилування *o*-бензохінону [11] концентрація 1,2,4-тригідроксибензену у розчині низька. Тож електровідновлюється *o*-бензохінон і утворений 2-гідрокси-*n*-бензохінон (0,34 В), який попередньо протонізується і відновлюється до іон-радикалу, а далі може полімеризуватися.

В близькому до нейтрального хлоридному розчині (рН = 6,85) на стабільній циклограмі *o*-дигідроксибензену (рис. 2, б) спостерігається лише по одному характерному зубцю при потенціалі 0,77 В на обох частинах циклограми. Що ж стосується механізму редокс-

процесу, то, мабуть, він відповідає системі "1,2,4-тригідроксибензен – 2-гідрокси-*n*-бензохінон". Отже, за результатами виконаного дослідження, згідно теорії ХПКЗС [8], електродний процес у хлоридному кислому розчині *o*-дигідроксибензену є необоротний, а в розчині близькому до нейтральності – оборотний. Необоротність може бути обумовлена утворенням електрохімічно неактивних речовин, що sprzęжене з електродним процесом [8].

**Висновки.** Застосування методу ХПКЗС дало можливість доповнити та деталізувати уявлення про редокс-процес у водних розчинах *o*-дигідроксибензену, які були одержані постійнострумовими класичними методами.

**Показано:** 1. Перенапряга анодного виділення хлору, як і при застосуванні постійнострумових методів, вища, ніж для електроокиснення *o*-дигідроксибензену; 2. Механізм редокс-процесу залежить від величини рН розчину та концентрації аніона індиферентного електроліту; 3. Оборотність чи необоротність процесу залежить як від особливості режиму поляризації електроду, так і від величини рН розчину. Необоротність процесу у кислому розчині обумовлена тим, що він sprzęжений з необоротними хімічними реакціями, а саме з участю продуктів електровідновлення, тоді як оборотність процесу у нейтральному розчині обумовлена редокс-процесом у системі "1,2,4-тригідроксибензен – 2-гідрокси-*n*-бензохінон".

#### ЛІТЕРАТУРА

- [1] Біла Л.М. Дослідження електрохімічної поведінки гідроксону методом осцилополярографії з заданим змінним струмом у водних розчинах / Л.М. Біла, Р.Л. Галаган, Н.Є. Карловська, О.В. Білий // Вісник Черкаського університету. Серія хімічні науки. – Черкаси, 2002. – С. 32-37.
- [2] Біла Л.М. Дослідження електрохімічної поведінки водних розчинів органічних та біоорганічних речовин методом хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом на платиновому мікроелектроді / Л.М. Біла, Р.Л. Галаган, Н.Є. Карловська, О.В. Білий, С.В. Глазков, О.П. Хомич // Вісник Черкаського університету. – Серія: Хімія. – Черкаси, 2011. – Випуск 195. – С. 3-17.
- [3] Білий О.В. Застосування полярографії з заданим змінним струмом для дослідження водних розчинів системи гідроксінон-хінон / О.В. Білий, Р.Л. Галаган, О.А. Лут, Л.М. Біла, Т.І. Нелень, Н.Є. Карловська, В.М. Бочарнікова // Львівські хімічні читання. – Львів. – 2005. – С. 81.
- [4] Білий О.В. Дослідження електроокиснення амінобензену на платиновому мікроелектроді хронопотенціометрією з контрольованим змінним струмом / О.В. Білий, Р.Л. Галаган, Н.Є. Карловська, С.В. Глазков, О.П. Хомич // Вісник Черкаського університету. Серія Хімічні науки. – Черкаси, 2013. – Вип. 14(267). – С. 108-118.

- [5] Gao, H. Progress in oscillographic chronopotentiometry / H. Gao, H. Zhang, Y. Zhoy, X. Zheng, I. Zheng // Science in China. Ser. B. Chemistry. – 2005. – Vol. 48. – P. 1-8.
- [6] Делимарский Ю.К. Полярография на твердых электродах / Ю.К. Делимарский, Е.М. Скобец. – К.: Техника, 1970. – С. 3-5, 72-73, 122-151.
- [7] Kalvoda, R. 60 Years of Oscillographic Polarography and Its Contribution to Electroanalytical Stripping Analysis / R. Kalvoda // Electroanalysis. – 2002. – Vol. 14. – № 7-8. – P. 469-472.
- [8] Kalvoda, R. Technics of Oscillographic Measurements. SNTL / Dr. R. Kalvoda. – Praga, 1965. – 151 p.
- [9] Новые проблемы физической органической химии / под ред. Белецкой И.П. – М.: Мир, 1969. – С. 116-119.
- [10] Оразбекова Н.К. Адсорбция гидрохинона на гладком платиновом электроде / Н.К. Оразбекова, С.А. Кулиев, А.Ф. Сейтжанов, А.Б. Фасман, Ю.Б. Василиев // Электрохимия. – 1992. Т. 28. – № 3. – С. 849.
- [11] Органическая электрохимия / под ред. Петросяна В.А., Феоктистова Л.Г. – М.: Химия, 1988. – Т. 1. – С. 76. – Т. 2. – С. 481-482.
- [12] Palecek, E. Fifty Years of Nucleic Acid Electrochemistry / E. Palecek // Electroanalysis. – 2009. – Vol. 21. – №3-5. – P. 239-251.
- [13] Stacy Hunt Duvall. Control of Catechol and Hydroquinone Electron Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes / Stacy Hunt Duvall, Richard L. McCreery // Analytical Chemistry. – 1999. – Vol. 71, N 20. – P. 4594-4602.
- [14] Скобец Е.М. Применение твердых электродов в полярографии / Е.М. Скобец, Н.Н. Атаманенко // Заводская лаборатория. – 1949. – № 11. – С. 1291-1299.
- [15] Тарасевич М.Р. Окислительно-восстановительные реакции хинонов в адсорбированном состоянии / М.Р. Тарасевич, С.Н. Сулов, В.А. Богдановска // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – № 9. – С. 1202-1210.
- [16] Яо Лу-ань. Кинетика электрохимических процессов в системе хинон-гидрохинон / Яо Лу-ань, Ю.Б. Василиев, В.С. Багоцкий // Электрохимия. – 1965. – Т. 1. – С. 170.

#### REFERENCES

- [1] Bila, L.M. Investigation of the electrochemical behavior of hydroquinone given by a polar oscilloscope with alternating current in aqueous solutions / L.M. Bila, R.L. Halahan, N.Ye. Karlovs'ka, O.V. Bilyy // Bulletin of Cherkassy University. Series of Chemical Sciences. – Cherkasy, 2002. – P. 32-37.
- [2] Bila, L.M. Investigation of the electrochemical behavior of aqueous solutions of organic and bioorganic substances by chronopotentiometry controlled sinusoidal current at the platinum microelectrode / L.M. Bila R.L. Halahan, N.E. Karlovs'ka, O.V. Bilyy, Ye. V. Hlaskov, O.P. Khomych // Bulletin of Cherkassy University. Series of Chemistry. – Cherkasy, 2011. – Vol. 195. – P. 3-17.
- [3] Bilyy, O.V. Application of polarography given alternating current for the study of aqueous solutions of quinone-hydroquinone system / O.V. Bilyy, R.L. Halahan, O.A. Lut, L.M. Bila, T.I. Nelen', N.Ye. Karlovs'ka, V.M. Bocharnikova // Lviv Chemical reading. – Lviv. – 2005. – P. 81.
- [4] Bilyy, O.V. Research of elektrooxidation of aminobenzen on platinum microelectrode chronopotentiometry controlled by alternating current / O.V. Bilyy, R.L. Halahan, N.Ye. Karlovs'ka, Ye. V. Hlaskov, O.P. Khomych // Bulletin of Cherkassy University. Series of Chemical Sciences. – Cherkasy, 2013. – Vol. 14(267). – P. 108-118.
- [5] Gao, H. Progress in oscillographic chronopotentiometry / H. Gao, H. Zhang, Y. Zhoy, X. Zheng, I. Zheng // Science in China. Ser. B. Chemistry. – 2005. – Vol. 48. – P. 1-8.
- [6] Delimarskiy, Yu.K. Polarography on solid electrode / Yu.K. Delimarskiy, E.M. Skobets. – K.: Tehnika, 1970. – P. 3-5, 72-73, 122-151.
- [7] Kalvoda, R. 60 Years of Oscillographic Polarography and Its Contribution to Electroanalytical Stripping Analysis / R. Kalvoda // Electroanalysis. – 2002. – Vol. 14. – № 7-8. – P. 469-472.
- [8] Kalvoda, R. Technics of Oscillographic Measurements. SNTL / Dr.R. Kalvoda. – Praga, 1965. – 151 p.
- [9] New problems of physical organic chemistry / ed. Beletskaya I.P. – М.: Mir, 1969. – P. 116-119.
- [10] Orazbekova N.K. Adsorption of Hydroquinone on a smooth platinum electrode / N.K. Orazbekova, S.A. Kuliev, A.F. Seyt-zhanov, A.B. Fasman, Yu.B. Vasiliev // Electrochemistry. – 1992. Vol. 28. – # 3. – P. 849.
- [11] Organic electrochemistry / ed. Petrosyan V.A., Feoktistov L.G. – М.: Chemistry, 1988. – Vol. 1. – P. 76. – Vol. 2. – P. 481-482.
- [12] Palecek E. Fifty Years of Nucleic Acid Electrochemistry / E. Palecek // Electroanalysis. – 2009. – Vol. 21. – №3-5. – P. 239-251.
- [13] Stacy Hunt Duvall. Control of Catechol and Hydroquinone Electron Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes / Stacy Hunt Duvall, Richard L. McCreery // Analytical Chemistry. – 1999. – Vol. 71, N 20. – P. 4594-4602.
- [14] Skobets, E.M. The use of solid electrodes in polarography / E.M. Skobets, N.N. Atamanenko // Factory laboratory. – 1949. – # 11. – P. 1291-1299.
- [15] Tarasevich, M.R. Redox reactions of quinones in the adsorbed state / M.R. Tarasevich, S.N. Suslov, V.A. Bogdanovska // Electrochemistry. – 1984. – Vol. 20. – # 9. – P. 1202-1210.
- [16] Yao Lu-an. The kinetics of electrochemical processes in the quinone-hydroquinone / Yao Lu-an, Yu.B. Vasiliev, V.S. Bagotskiy // Electrochemistry. – 1965. – Vol. 1. – P. 170.

#### Application of chronopotentiometry with controlled alternating current for the investigation of electrochemical properties of *o*-dihydroxybenzene

O.V. Bilyi, R.L. Galagan, N.E. Karlovska, O.A. Lut

**Abstract.** The fundamental role of derived hydroxybenzenes in biological systems, as well as their value in the development of new electrochemical methods used in studies of the kinetics and the mechanisms of electrode processes call for the creation of analytical techniques for dihydrobenzene determination [10,11].

The use of the "rate of potential change-potential" version of chronopotentiometric method resulted in cyclic differential chronopotentiometric curves  $dE/dt = f(E)$  for acidic and approxymate to neutral chloride solutions of *o*-dihydroxybenzene on platinum microelectrode. The influence of background chloride ions concentration and the pH level of the solution on the curve parameters was carefully studied, allowing to determine optimum conditions for platinum indicator microelectrode and chloride background use. The data obtained were consequently compared with the results obtained in the investigation of *o*-, *p*-dihydroxybenzene [1-3] and *o*-benzoquinone [11, 12, 15, 18] solutions via direct current methods.

**Keywords:** "*o*-dihydroxybenzene – *o*-benzoquinone" system, microelectrode, chronopotentiometric curve  $dE/dt = f(E)$