

УДК 544.653.1; 544.651.22

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЗАХВАТА ОН-РАДИКАЛОВ МОЛЕКУЛАМИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ ФОТОЭМИССИИ<sup>1</sup>

В.А. Курмаз, А.С. Коткин, Г.В. Симбирцева

(Институт проблем химической физики РАН; e-mail: kurmaz@icp.ac.ru; Филиал  
института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН)

Методами лазерной фотоэмиссии исследованы электродные реакции интермедиатов, образовавшихся при захвате радикалов  $\cdot\text{OH}$  молекулами диметилсульфоксида (ДМСО) в водных буферных растворах в интервале рН от кислых до щелочных. Полученные данные сопоставлены с параметрами одноэлектронного восстановления  $\text{CH}_3$ -радикалов, фотоэмиссионно генерированных из метилгалогенидов  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}; \text{I}$ ). Сделан вывод об идентичности интермедиатов в этих системах, так как первичный продукт захвата ОН-радикалов ДМСО – аддукт  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}^+(\text{OH})$  – самопроизвольно разлагается за время  $< 2 \cdot 10^{-5}$  с, образуя  $\cdot\text{CH}_3$ . В интервале рН от слабо щелочных к слабо кислым и периодах модуляции светового потока УФ-лазера  $T_m \geq 90\text{--}300$  мс на время-разрешенных вольт-амперограммах интермедиатов обнаружены аномалии, предположительно связанные с медленным образованием ртутьорганических производных – продуктов взаимодействия компонентов системы ДМСО–ОН-радикал–ртутный электрод.

**Ключевые слова:** лазерная фотоэмиссия, диметилсульфоксид, метильный радикал, ртутьорганические интермедиаты.

Диметилсульфоксид (ДМСО) – один из наиболее широко применяемых в электрохимии растворителей [1, 2]. Он обладает высокой химической и электрохимической стабильностью (особенно в катодной области потенциалов), высокой полярностью, диэлектрической проницаемостью, малой токсичностью, способностью сольватировать многие органические и неорганические соединения, стабилизировать анион-радикалы и другими полезными качествами [1–4]. Не меньший интерес для органической химии, химической технологии, биологии, для производства источников тока представляют смеси ДМСО с другими растворителями [1, 2]. В последние годы обнаружено, что это высокоэффективный агент для диспергирования нанотрубных углеродных материалов [5]. В медицине ДМСО в основном применяется в качестве переносчика лекарственных средств, но может оказывать и непосредственное биомедицинское воздействие, например, выступая в качестве клеточного криопротектора или препятствуя термоиндуцированной дезактивации белков [6].

Использование ДМСО в качестве растворителя для исследований методами лазерной фотоэмиссии (ЛФЭ) / фотоинжекции [7–11] наряду с вышеуказанными преимуществами основано в первую очередь на том, что ДМСО гораздо хуже захватывает сольватированный (гидратированный) электрон  $e_s^-$  ( $e_{\text{aq}}^-$ ) по сравнению с большинством традиционных органических растворителей (ацетонитрилом, диметилформамидом, пропиленкарбонатом и др.) [12]. Поскольку растворители могут конкурировать за захват электрона со специально введенным в раствор акцептором, концентрация последнего должна быть относительно высокой, чтобы предотвратить захват электрона в процессах типа фотоэмиссии / фотоинжекции [8–11]. Первичные продукты таких реакций с  $e_s^-$ , а также электрохимические свойства интермедиатов этих процессов часто неизвестны [12].

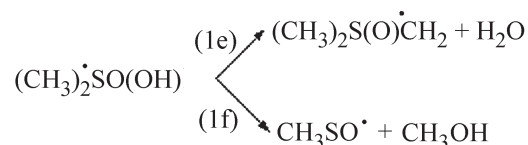
Кроме реакции захвата  $e_s^-$  значительный интерес представляют реакции растворителей с активными частицами, обладающими сильными окислительно-

<sup>1</sup>Результаты работы были доложены на VII Всероссийской конференции-школе «Высокорреакционные интермедиаты химических реакций».

восстановительными свойствами, например с ОН-радикалом. Методом ЭПР было доказано, что при реакции  $\cdot\text{OH}$  с ДМСО (схема 1) на первой стадии (1а) образуется короткоживущий «радикал прилипания» – аддукт  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\cdot\text{OH})$ . Далее он распадается с расщеплением С–S-связи в результате мономолекулярной реакции (1b) со временем полураспада, не превышающим 10 нс, образуя при этом  $\text{CH}_3$ -радикал. Следующий продукт распада (1с), (1d) – метансульфиновая кислота (метансульфоислота) [13].

Величина  $k_{\text{OH}}$  составляет  $(5,8-7,0) \times 10^9 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$  [12],  $k_d = 1,5 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$  [13]. Поскольку скорость реакции (1а) оказалась достаточно высокой [12], предложено рассматривать ДМСО как противовоспалительный агент для живых организмов, а также потенциально эффективный радиопротектор [14].

Однако до сих пор прямых доказательств существования короткоживущего интермедиата  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\cdot\text{OH})$  не имеется. Лишь в работе [15] сигнал, зарегистрированный в системе ДМСО– $\text{H}_2\text{O}_2$  методом время-разрешенной ЭПР-спектроскопии в интервале 100–300 нс, был предположительно приписан этому радикалу. Хотя энергетический барьер для его быстрого последующего разложения (1b) до  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$  и  $\cdot\text{CH}_3$  в газовой фазе на  $-29,8 \text{ кДж/моль}$  ниже, чем у реакции ДМСО +  $\cdot\text{OH}$ ; не исключены наряду с реакциями (1с) и (1d) и другие пути распада интермедиата  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\cdot\text{OH})$ . Согласно расчетам *ab initio* [16], гипотетически возможно образование еще двух экзотермических продуктов.



Метилметилсульфинильный радикал (димсил)  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$  был идентифицирован и в растворе как один из вторичных продуктов реакции (1), но в отличие от реакции ДМСО с  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  он образуется с низким выходом [15]. В газовой фазе канал (1e) также менее

предпочтителен [16], канал (1f) еще менее вероятен, а в растворе  $\text{CH}_3\text{OH}$  образуется лишь в фотохимических условиях в системе ДМСО–перекись водорода в результате вторичных реакций [15].

Для исследования взаимодействия  $\cdot\text{OH}$  и ДМСО использовали разные способы генерации ОН-радикалов – радиолиз водных систем, реакции Фентона ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ), Габера–Вейса ( $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$ ), лазерный УФ-(флеш) фотолиз и т.д. [13, 15, 17, 18]. Во всех случаях в качестве основного интермедиата был зафиксирован метильный радикал.

Этот радикал может образоваться в результате реакций ДМСО не только с ОН-радикалом, но и с другими активными частицами – анион-радикалами  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [13, 17],  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  [17], радикалами  $\text{HO}_2\cdot$  / анион-радикалами  $\text{O}_2^{\cdot-}$  [17], хотя они и обладают несколько более слабыми редокс-свойствами, чем  $\cdot\text{OH}$ .

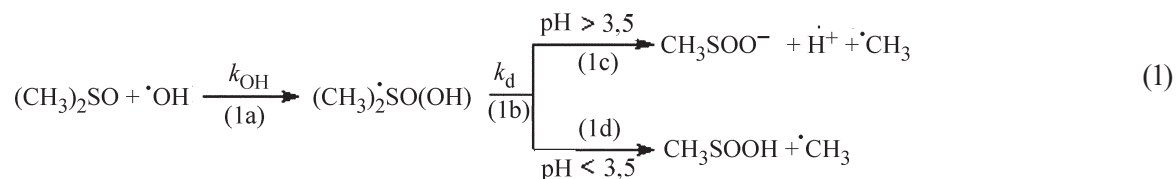
Ранее были изучены электродные реакции радикала  $\cdot\text{CH}_3$ , генерируемого и регистрируемого разными способами:

по реакции метана с ОН-радикалом при давлении 50 атм (полярографией продуктов импульсного радиолиза) [19];

по реакции анион-радикала  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  с  $\text{OAc}^-$ , *t*-BuOH или ДМСО (дифференциальной полярографией) [18]; в результате фотоэмиссионного захвата  $e_{\text{aq}}^-$  метилхлоридом (фотоэмиссионными методами) [20, 21].

Однако комплексные исследования электрохимических свойств радикала  $\cdot\text{CH}_3$ , полученного либо прямой генерацией [19, 20], либо в результате вторичных реакций ДМСО с активными агентами [18] до сих пор не проводились. Отсутствовало и сравнение реакций (1) в гомогенных и гетерогенных условиях. Поэтому в продолжение работы [22] мы провели сравнительное исследование систем  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}; \text{I}$ ) +  $e_{\text{aq}}^-$  и  $\text{DMSO} + \cdot\text{OH}$  в широком диапазоне экспериментальных условий (потенциал электрода, pH и состав электролита фона, концентрация акцептора и т.д.) и определили характеристики электронного переноса для образующихся интермедиатов.

Схема 1



### Методика эксперимента

Измерения проводили аналогично [7, 8] в трех-электродной кварцевой ячейке на стационарной висячей Hg-капле по Кемуле, вспомогательный электрод – Pt-фольга с большой поверхностью, электрод сравнения – водный насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.), относительно которого приведены все потенциалы. Интервал концентраций ДМСО ( $c_0$ ) составлял от 0,03 до 1,30 М. В качестве фона использовали водные буферные растворы с добавкой 0,5 М KCl или 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, диапазон pH от 2,4 до 13,2. Измерения в более кислых растворах затруднены вследствие конкурирующего перехвата  $e^-_{aq}$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> [23, 24], а константа скорости реакции  $e^-_{aq}$  с H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> значительно выше, чем ДМСО с  $\dot{OH}$  [12, 23].

Для сравнения с результатами предыдущих исследований [20, 21] часть экспериментов выполняли в небуферных растворах 0,5 М KCl. Все растворы готовили на трижды перегнанной воде, ДМСО очищали по стандартной методике, использованной нами в [8–10, 22] и включающей длительное выдерживание исходного ДМСО над гранулами NaOH с последующей двукратной перегонкой при пониженном давлении. Неорганические соли дважды кристаллизовали и прокаливали при высокой температуре.

Перед экспериментом растворенный кислород удаляли длительной продувкой аргоном раствора в ячейке, которую затем насыщали N<sub>2</sub>O или смесью N<sub>2</sub>O/Ag. Концентрация N<sub>2</sub>O составляла 0,015 или 0,008 М; Ag квалификации «ос.ч.»; коммерческие препараты N<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>I использовали без дополнительной очистки; N<sub>2</sub>O использовали для генерации OH-радикалов, осуществляемой в результате последовательности реакций (схема 2).

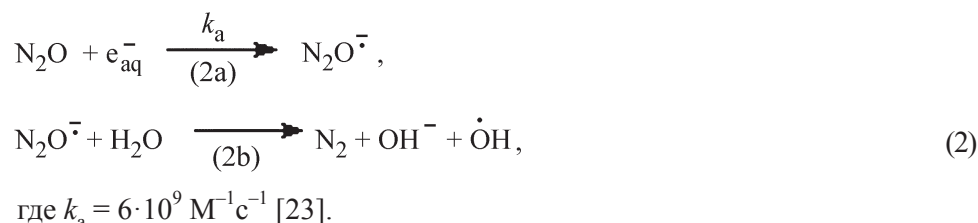
Методом ЛФЭ [23], усовершенствованном в [7, 8], регистрировали время-разрешенные вольтамперограммы (ВРВ) (изменение фототока  $J$  в потенцио-

статических условиях при модулированном лазерном облучении). В результате получали экспериментальные  $\lg W, E$ -зависимости констант скорости  $W$  одно-электронного электрохимического восстановления (ЭВ)  $W_{Red}$  и электрохимического окисления (ЭО)  $W_{Ox}$  исследуемых интермедиатов от потенциала электрода  $E$ . Потенциал электрода изменялся автоматически в пределах, задаваемых оператором. Сигнал фототока  $J$  с преобразователя ток–напряжение усиливался предварительным усилителем и подавался на вход цифро-аналогового преобразователя ЭВМ. Значение  $J$  получали путем численного Фурье-преобразования сигнала с фотоэлектрохимической ячейки, освещаемой модулированным светом с периодом модуляции светового потока УФ-светом лазера  $T_m = 1,0 \cdot 10^{-3}$  с.

В качестве источников излучения использовали азотный лазер «ЛГИ-505» ( $\lambda = 337$  нм) с частотой повторения световых импульсов 1,1 кГц, длительностью импульсов 8 нс и средней мощностью  $\sim 0,1$  Вт, а также непрерывный He–Cd-лазер «ГККЛ-8УМ(И)» ( $\lambda = 325$  нм, средняя мощность  $\sim 0,02$  Вт).

Для улучшения отношения сигнал/шум при каждом измерении из сигнала, накопленного за время освещения электрода, автоматически вычитали полученный за то же время сигнал без освещения. Так получали  $J, E$ -зависимость фототока от потенциала для исследованных акцепторов. Затем для учета зависимости квантового выхода фотоэмиссии от  $E$  величину  $J$  нормировали на фототок  $J_0$  в растворе, содержащем N<sub>2</sub>O («идеальный акцептор»), волна ЭВ продуктов захвата которого (OH–радикалов) расположена при далеких положительных потенциалах (стандартный потенциал редокс-пары  $\dot{OH}/OH^-$  составляет +2,56 В [7, 8]). Таким образом, зависимость  $J_0$  от  $E$  пропорциональна квантовому выходу фотоэмиссии во всем рабочем диапазоне  $E$ , а значения порогов фотоэмиссии соответствуют использованным длинам волн излучения лазера (325 и 337 нм). Нормированная  $(J/J_0), E$ -зависимость

Схема 2



имеет вид волны – ВРВ исследуемого радикала, а высота этой волны отвечает числу перенесенных электронов, а следовательно, не зависит от  $T_m$ . Положение потенциала полуволны  $E_{1/2}$  на оси  $E$  определяется соотношением между характерным временем ЭВ/ЭО адсорбированного интермедиата (радикала)  $R_{ads}^*$  с константами скорости  $W_{Red}/W_{Ox}$  соответственно и периода модуляции  $T_m$  регистрируемого сигнала. Такой подход позволяет получать тафелевские ( $\lg(W_{Red}/W_{Ox})$ )  $E$ -зависимости, при этом точность определения  $E_{1/2}$  для ВРВ составляет  $\pm 0,01$  В.

Переход от  $E_{1/2}$ ,  $T_m$ - к  $W, E$ -зависимостям основан на совпадении величин  $E_{1/2}$  и потенциалов, при которых  $W = KT_m^{-1}$  ( $K = 5,31$  для необратимого одно-электронного ЭВ  $R_{ads}^*$ ) [7, 8]; подробное описание содержится в [23]. В целях расширения эффективного диапазона измеряемых констант  $W_{Red}/W_{Ox}$  ранее был разработан пакет прикладных программ, позволяющий автоматически определять значения  $E_{1/2}$  и коэффициентов переноса ЭО ( $\beta$ ) и ЭВ ( $\alpha$ ) уравнения Тафеля на высших гармониках фактической частоты модуляции освещения. Это обеспечивает измерение величин  $W_{Red}/W_{Ox}$  в интервале от 5,0 до  $5,0 \times 10^4$  с<sup>-1</sup>. Коэффициенты переноса также определялись из тафелевских зависимостей и наклона волн ЭВ и ЭО интермедиатов на ВРВ [7, 23, 24].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На время-разрешенных вольтамперограммах интермедиатов, образующихся при захвате ОН-радикалов молекулами ДМСО (рис. 1), наблюдаются две хорошо разрешенные волны в интервале рН 2,4–13,2. Потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) первой из них располагается в зависимости от периода модуляции  $T_m$  в диапазоне около  $-(0,30-0,56)$  В, второй – в интервале потенциалов  $-(1,3-1,7)$  В. Коэффициенты

наклона волн ЭО и ЭВ составляют:  $\beta \approx (0,32-0,52)$  и  $\alpha \approx (0,35-0,55)$  соответственно. Высота волн примерно одинакова и не зависит от рН (6,5–13,2) и  $T_m$  (особенно, если  $T_m \geq 90-100$  мс,  $c_0 \leq 0,05$  М, а рН  $\geq 9,0-9,5$ ), однако несколько снижается в более кислых растворах. Между ними располагается достаточно широкая область, в которой отношение фототоков  $J/J_0$  близко к 1. ВРВ для таких интермедиатов практически совпадают с полученными нами ранее [21] для метильного радикала в близкой области рН (3,4–12,1) и в интервале  $T_m$  от 1,1 до  $10^{-2}$  с (пунктирная линия на рис. 1). Метильный радикал генерировали по реакции, представленной на схеме 3, где  $k_a = 1,9 \cdot 10^9$  М<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> [12], а диссоциация анион-радикала  $CH_3Cl^-$  протекает чрезвычайно быстро и практически безбарьерно, как для анион-радикалов других метилгалогенидов [9]. Качественно похожие результаты были получены, когда вместо  $CH_3Cl$  в качестве акцептора взяли  $CH_3I$  (для этой реакции значение  $k_a$  еще выше и составляет  $1,6 \cdot 10^{10}$  М<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> [12]). Однако в области волны ЭВ можно наблюдать искажения на кривых при достаточно высокой концентрации  $CH_3I$  ( $c_0 \approx 0,10-0,05$  М). Подобные явления зафиксировали и авторы [21], причем, как и в настоящей работе, также при концентрациях акцептора  $CH_3Cl$ , близких к максимально возможным ( $\sim 1,0-0,5$  М); предполагается, что эти осложнения вызваны адсорбцией интермедиатов. Близкие по значениям потенциалы полуволн восстановления ( $E_{1/2}^{Red}$ ) метильного радикала были получены и другими авторами:  $-1,43$  В (1 М КСl, метод фотоэмиссии) [20];  $-1,42$  В (буферные растворы 0,3 М  $Na_2SO_4$  с добавками  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$  или  $NaOH$ , рН 3,0–11,5, метод полярографии продуктов импульсного радиолиза) [19];  $-1,33$  В (буферные растворы 0,06 М  $KH_2PO_4-0,01$  М  $Na_2B_4O_7$ , рН 5,8–9,0, метод дифференциальной полярографии, скорость развертки 0,25 В/с) [18].

Схема 3

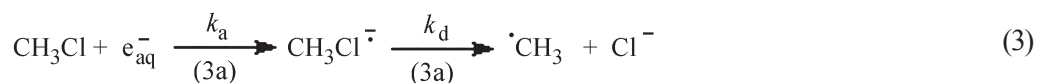
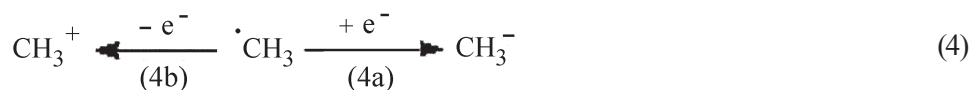


Схема 4



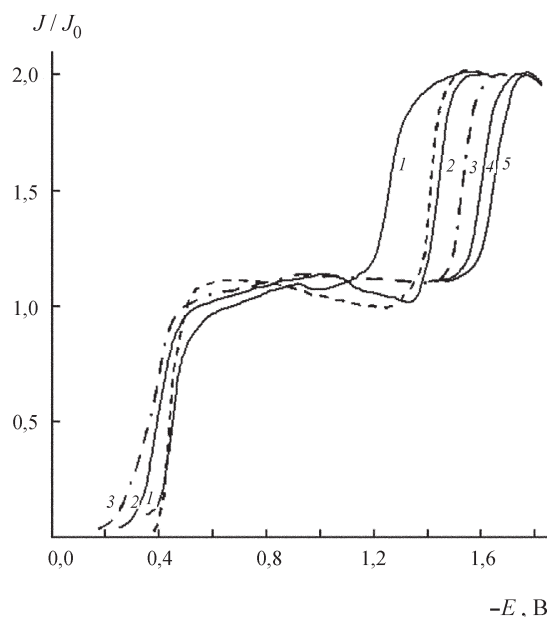


Рис. 1. ВРВ-кривые в растворах, содержащих 0,070 М ДМСО и 0,008 М N<sub>2</sub>O, в слабощелочных буферных растворах. Буфер Бриттона–Уэлфорда + 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 9,1. Период модуляции T<sub>m</sub>, мс: 1 – 1000; 2 – 30; 3 – 3,5; 4 – 0,91; 5 – 0,3. Пунктиром обозначены данные [21] (насыщенный раствор CH<sub>3</sub>Cl, фосфатный буфер + 0,5 М KCl, pH 6,86, T<sub>m</sub> – 30 мс)

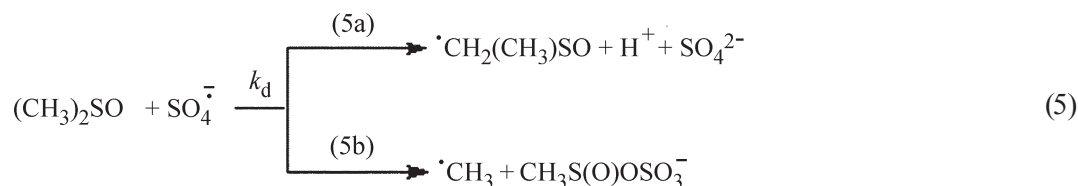
Согласно [21], первая волна на ВРВ отвечает одноэлектронному необратимому окислению<sup>2</sup> (схема 4) радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  (4b), а вторая – его одноэлектронному необратимому восстановлению (4a).

Можно полагать, что и волны на ВРВ системы  $\dot{\text{O}}\text{H}-\text{MCO}$  (рис. 1) тоже соответствуют одноэлектронному окислению и восстановлению радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ . Однако совпадение лишь потенциалов электродной реакции еще не является однозначным доказательством идентичности интермедиатов – необходимо совпадение кинетических характеристик. Следует также отметить, что хотя приведенные в [18–20] величины  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  метильного радикала располагаются в интервале потенциалов тафелевской зависимости (приблизительно  $-(1,25-1,70)$  В, рис. 2), имеются

определенные сложности при сравнении такого рода величин, полученных разными методами [24]. В работах [18–20] не предпринималось также никаких попыток определить константы скорости ЭВ  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  при соответствующих потенциалах.

Авторы [18] обнаружили наличие волны ЭВ при одном и том же потенциале ( $-1,33$  В) в системах анион-радикала  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  с  $\text{OAc}^-$ ,  $t\text{-BuOH}$  и ДМСО. Однако постулируемая в [18] генерация исключительно метильного радикала во всех трех системах требует доказательств. Согласно [17], анион-радикал  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , будучи сильным электрофильным агентом и эффективным одноэлектронным окислителем способен реагировать с ДМСО (схема 5) преимущественно по реакции (5a) отщепления H-атома от метильной

С х е м а 5



<sup>2</sup>Измерения при  $E \geq -(0,2-0,3)$  В были не слишком надежны из-за близости порога фотоэмиссии при длинах волн используемых лазеров, следовательно, достаточно малых значений сигналов и существенного ухудшения соотношения сигнал/шум, поэтому такие данные не использованы для количественного описания системы.

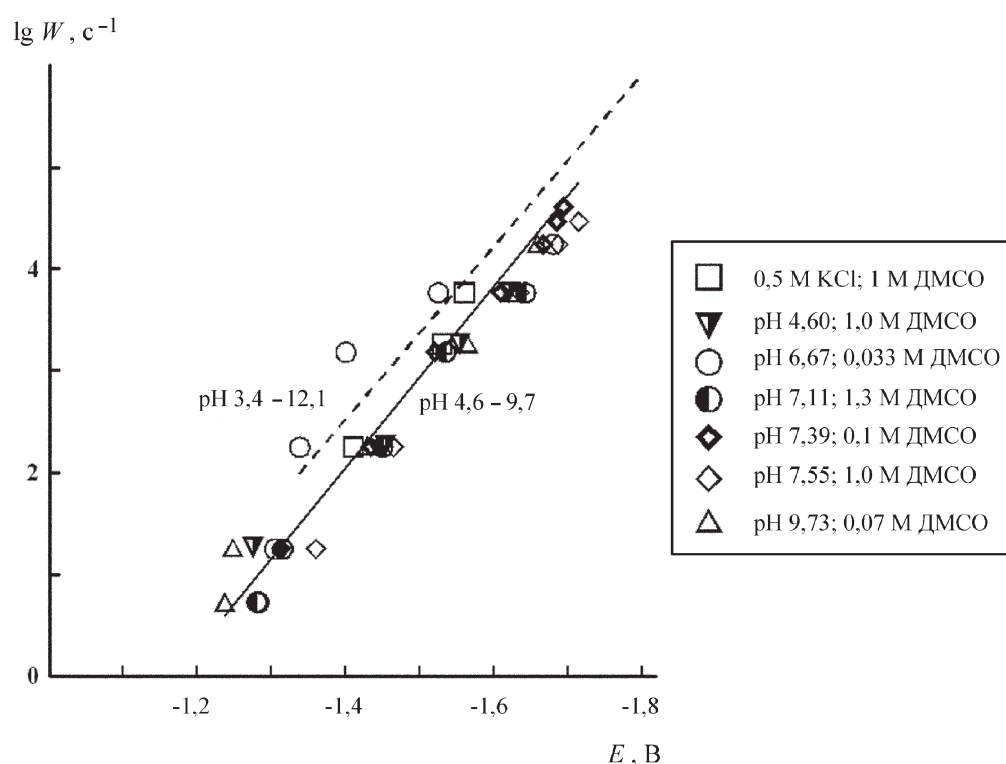


Рис. 2. Зависимость констант скорости восстановления  $W_{\text{Red}} \cdot \text{CH}_3 \cdot$  от потенциала. Пунктиром обозначены данные [21]

группы, хотя вторым каналом (5b) является образование метильного радикала. Не подтвердилось и предположение [18] об электрохимической неактивности анион-радикала  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ , который также может образовываться в системе  $\text{SO}_4^{2-} - \text{OAc}^-$ : по данным [25], этот интермедиат достаточно легко окисляется, а восстанавливается при гораздо более положительных потенциалах, чем  $\text{CH}_3 \cdot$ .

В наших экспериментах, за исключением специфических условий (см. ниже), на ВРВ нет никаких других волн кроме ЭВ (4a) или ЭО (4b) радикала  $\text{CH}_3 \cdot$ . Следовательно, содержание других интермедиатов, а тем более высоко активного радикала димсил составляет  $\leq 5\%$ .

Исключение составили лишь ВРВ, полученные при периодах освещения  $T_m \geq 90-300$  мс, концентрации ДМСО выше 0,05–0,100 М и pH в интервале от кислых до слабо щелочных (рис. 3). В таких условиях высота волны восстановления может значительно превышать одноэлектронный уровень (кривые 1, 1'–3, 3' на рис. 3), а величины  $E_{1/2}$  также смещаются к потенциалам существенно более положительным чем те, что отвечают ЭВ радикала  $\text{CH}_3 \cdot$ . Сама волна ЭВ расщепляется на две в достаточно узком интервале pH (~6,8–9,1) и  $T_m$  (~30–900 мс) (кривая 1 на врезке

рис. 3). Однако суммарная величина высот этих волн остается примерно постоянной, а «эффективный» коэффициент переноса  $\alpha$  в этих условиях возрастает приблизительно до 0,65–0,90 и приближается к значениям, полученным в 1 М КСl для ЭВ  $\text{CH}_3 \cdot$  ( $\alpha \approx 1$ ) [20]. Это видно, например, из сравнения кривых 2 и 3 на врезке рис. 3. Все это прямо указывает на наличие реагирующей частицы иной природы. При малых периодах освещения ( $T_m \geq 3-30$  мс) и  $\text{pH} \geq 10$  все эти аномалии отсутствуют.

Возможной причиной такого поведения является медленное образование ртутьорганического производного путем взаимодействия компонентов системы (интермедиатов, образующихся в последовательности реакций ДМСО с ОН-радикалом) с поверхностью ртутного электрода. Подобные явления нередко наблюдаются при адсорбции или электродных реакциях органических производных халькогенидов на ртути [26, 27], особенно в кислых средах и в присутствии галогенид-ионов [27]. Вследствие слабой растворимости в водных средах они могут образовывать приэлектродную конденсированную фазу того или иного вида [26–28]. Маловероятно, чтобы эти явления были вызваны адсорбцией ДМСО, поскольку сам ДМСО несмотря на наблюдающиеся

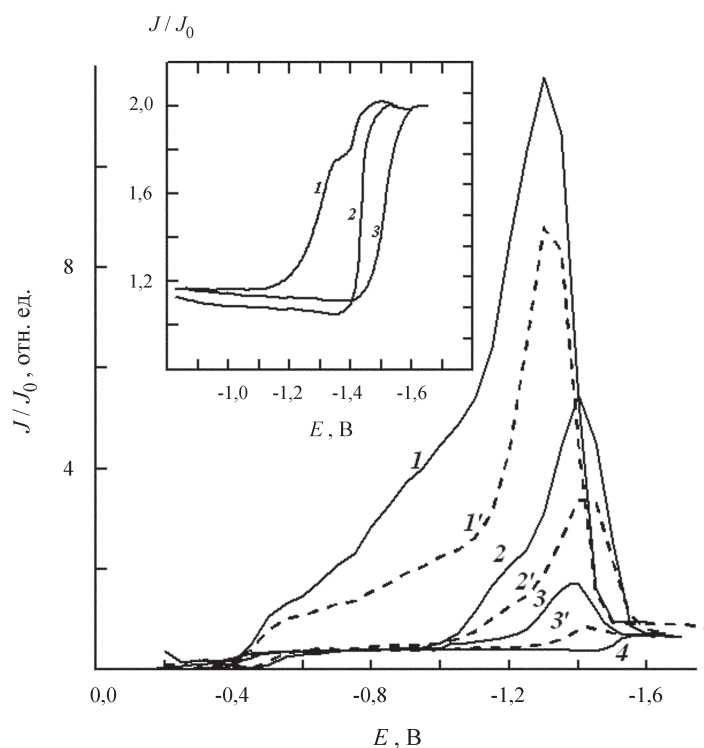


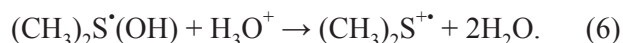
Рис. 3. ВРВ-кривые в растворах, содержащих 1 М ДМСО и 0,008 или 0,016 М N<sub>2</sub>O при разных значениях pH и T<sub>m</sub> = 1000 мс (1, 3) или 900 (2) (сплошные кривые), а также 300 мс (пунктир). pH: 1, 1' – 0,5 М KCl; 0,016 М N<sub>2</sub>O; 2, 2' – pH 9,5; 0,016 М N<sub>2</sub>O; 3, 3' – pH 10; 0,008 М N<sub>2</sub>O; 4 – одноэлектронный уровень восстановления. T<sub>m</sub> = 30 мс; pH 10; 0,008 М N<sub>2</sub>O. На врезке: волны восстановления в нейтральных растворах, содержащих 0,1 М ДМСО и 0,008 М N<sub>2</sub>O; pH 7,39; T<sub>m</sub> = 300 мс (кривая 1), 30 мс (кривая 2) и 3,5 мс (кривая 3)

эффекты ассоциации и самоассоциации достаточно слабо адсорбируется на поверхности ртутного электрода из водных растворов [29].

Мы не изучали детально этот процесс, однако его следует рассматривать как вероятную альтернативу реакциям (1), а при оценках биологического действия ДМСО необходимо учитывать, что спектр возможных реакций интермедиатов последнего может быть более разнообразным, чем принято считать. Заметим, что все эти процессы протекают в приэлектродном слое, а значит подвержены влиянию адсорбции, в отличие от гомогенных реакций, изученных в [13, 15, 17].

Еще одна отличительная особенность в электрохимическом поведении системы ДМСО–ОН-радикал заключается в существенном снижении высоты волн восстановления и окисления радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , полученного по реакциям (1b)–(1d), в кислых растворах. Возможная причина состоит в том, что наряду с реакциями (1c), (1d) при pH  $\ll$  6 может дополнительно

образоваться<sup>3</sup> интермедиат (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sup>•</sup>(OH) с последующей кислотно-катализируемой ионизацией в метастабильный катион-радикал (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sup>•+</sup> [30]:



В результате понижается концентрация образующегося по реакциям (1b)–(1d) радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , а следовательно, и высота волн. Естественно, что при генерации CH<sub>3</sub>-радикалов по реакции (3) такого явления не наблюдается – согласно [21], высоты волн примерно постоянны и не зависят от pH.

Тафелевские зависимости для восстановления CH<sub>3</sub>-радикала приведены на рис. 2, пунктирная линия – соответствующая зависимость для метильного радикала [21], который генерировали по реакции (3). Можно заключить, что скорость ЭВ CH<sub>3</sub>-радикала практически не зависит от pH, как и в [18, 19, 21], во всем изученном интервале pH, достаточно широком (2,4–13,2). Лишь в наиболее щелочных растворах,

<sup>3</sup>Сам «радикал прилипания» (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sup>•</sup>(OH) может образоваться в результате присоединения H-атома, генерированного фотоэмиссионно в результате конкурирующего захвата e<sub>aq</sub><sup>-</sup> акцептором H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> в достаточно кислых растворах ДМСО при pH  $\leq$  3.

при рН 10–13 наблюдается небольшой сдвиг к более отрицательным потенциалам (приблизительно на 0,05–0,07 В). Отсутствие такой зависимости  $W_{\text{Red}}$  от рН (особенно в кислых растворах) подтверждает, что имеет место прямой электронный перенос на метильный радикал, что для углеводородных радикалов, не содержащих функциональные группы, является типичным [31]. Не наблюдается также серьезной зависимости скорости ЭВ ни от природы, ни от концентрации электролита фона (0,1–1,0 М КСl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ни от состава буферной смеси. В настоящем исследовании и в работе [21] тафелевские зависимости для  $\text{CH}_3$ -радикалов, генерированных из  $\text{CH}_3\text{X}$  и в системе ДМСО–ОН-радикал, а также их коэффициенты переноса  $\alpha$ , составляющие 0,49 и 0,51 ( $\pm 0,05$ ) соответственно, достаточно близки.

По мнению авторов [18, 20], волна ЭВ  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  является обратимой. Однако это утверждение противоречит результатам, полученным в настоящей работе и в [21, 22]. Согласно [8, 9, 23], необратимость ЭВ алкильных радикалов, включая  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , в первую очередь вызвана крайне низкой стабильностью соответствующих карбанионов в протонных средах, а сам метилат-анион является еще и сильнейшим восстановителем. Достаточно высокой оказалась и энергия активации электронного переноса  $E_a$  для этого типа интермедиатов.

Например, для хлор- и дихлорметильного радикалов  $E_a \approx (33\text{--}37) \text{ кДж} \times \text{М}^{-1}$ , а процесс их ЭВ строго необратим даже в неводных средах [9]).

Тафелевская зависимость для ЭВ  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , показанная на рис. 2, представляет собой прямую линию в достаточно широком интервале измеренных констант скорости  $W_{\text{Red}}$ , а это означает, что электродный процесс отвечает простому одноэлектронному переносу, не осложненному химическими стадиями. Не наблюдается каких-либо отклонений и на соответствующей зависимости для ЭВ радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , генерированного из ДМСО, вплоть до значений  $W_{\text{Red}} = W_{\text{max}} \approx 5 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ . Отсюда можно дать оценку снизу для времени жизни аддукта  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{S}}\text{O}(\text{OH})$ , она составляет  $< 1/W_{\text{max}}$  или  $< 2 \times 10^{-5} \text{ с}$ .

Таким образом, при использовании ДМСО в электрохимических исследованиях необходимо учитывать возможность протекания побочных реакций типа интермедиат–субстрат. Особо вероятны такие осложнения, если в ходе электродных реакций образуются активные окислители типа  $\dot{\text{O}}\text{H}$  и  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , а также другие радикальные частицы, способные эффективно взаимодействовать с данным растворителем.

Авторы выражают благодарность А.Г. Кривенко (Институт проблем химической физики РАН) за полезное обсуждение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунд Х. / Органическая электрохимия. Под ред. М. Бейзера, Х. Лунда. М., 1988. С. 165. (Lund H. In: Lund H., Baizer M.M. (eds) Organic Electrochemistry: 2<sup>nd</sup> Ed. An Introduction and a Guide, Marcel Dekker, N.Y., Basel, 1983. P. 161).
2. Izutsu K. // J. Solid State Electrochem. 2011. **15**. P. 1719.
3. Clark T., Murray J.S., Lane P., Politzer P. // J. Mol. Modeling. 2008. **14**. P. 689.
4. Krtil P., Kavan L., Hoskovicova I., Kratochvilova K. // J. Appl. Electrochem. 1996. **26**. P. 523.
5. Кривенко А.Г., Комарова Н.С., Стенина Е.В., Свиридова Л.Н. // Электрохимия. 2012. **48**. С. 42.
6. Toreggiani A., Di Foggia M., Manco I., De Maio A., Markarian S.A., Bonora S. // J. Mol. Struct. 2008. **891**. P. 115.
7. Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А. // Электрохимия. 2005. **41**. С. 142.
8. Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А. // Электрохимия. 2005. **41**. С. 157.
9. Кривенко А.Г., Курмаз В.А. // Электрохимия. 2006. **41**. С. 131.
10. Krivenko A.G., Kotkin A.S., Kurmaz V.A. // Mendeleev Commun. 2002. **12**. P. 11.
11. Hapiot Ph., Konovalov V.V., Savéant J.-M. // J. Am. Chem. Soc. 1995. **117**. P. 1428.
12. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.Ph., Ross A.R. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. **17**. P. 513.
13. Veltwisch D., Janata E., Asmus K.-D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1980. No 1. P. 146.
14. Kashino G., Liu Y., Suzuki M., Masunaga S., Kinashi Y., Ono K., Tano K., Watanabe M. // J. Radiat. Res. 2010. **51**. P. 733.
15. Woodward J.R., Lin T.S., Sakaguchi Y., Hayashi H. // J. Phys. Chem. A. 2000. **104**. P. 557.
16. Wang L.M., Zhang J.S. // Chem. Phys. Lett. 2002. **356**. P. 490.
17. Herscu-Kluska R., Masarwa A., Saphier M., Cohen H., Meyerstein D. // Chemistry-A European J. 2008. **14**. P. 5880.
18. Song J.F., Chen Z.P., Guo W., Wang F.M. // Chinese Sci. Bull. 2003. **48**. P. 1093.
19. Toffel P., Henglein A. // Discuss. Faraday Soc. 1977. **63**. P. 124.
20. Schiffrin D.J. // Discuss. Faraday Soc. 1973. **56**. P. 75.
21. Бендерский В.А., Кривенко А.Г., Курмаз В.А., Симбирцева Г.В. // Электрохимия. 1988. **24**. С. 158.



22. Kurmaz V.A., Kotkin A.S., Simbirtseva G.V. // J. Solid State Electrochem. 2011. **15**. P. 2119.
23. Бендерский В.А., Кривенко А.Г. // Усп. химии. 1990. **59**. С. 1.
24. Benderskii V.A., Benderskii A.V. Laser electrochemistry of intermediates. N.Y., 1995.
25. Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А., Симбирцева Г.В. // Электрохимия. 2003. **39**. С. 844.
26. Ludvik J., Nygård B. // J. Electroanal. Chem. 1997. **423**. P. 1.
27. Курмаз В.А., Гультияй В.П. // Усп. химии. 2010. **79**. С. 348.
28. Kurmaz V.A., Ershler A.B. // Mendeleev Commun. 2006. **16**. P. 234.
29. Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Кривенко А.Г. // Электрохимия. 2011. **47**. С. 970.
30. Chaudhri Sh.A., Göbl M., Freyholdt T., Asmus K.-D. // J. Am. Chem. Soc. 1984. **106**. P. 5988.
31. Krivenko A.G., Kotkin A.S., Kurmaz V.A. // Electrochim. Acta. 2002. **47**. P. 3891.

Поступила в редакцию 28.01.13

## INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SECONDARY PRODUCTS OF OH RADICALS CAPTURE BY DIMETHYL SULFOXIDE MOLECULES BY LASER PHOTOEMISSION

V.A. Kurmaz, A.S. Kotkin, G.V. Simbirtseva

(Institute of Problems of Chemical Physics, RAS; Chernogolovka Branch, V.L. Tal'rose Institute of Energy Problems in Chemical Physics, RAS)

Electrode reactions of intermediates formed during capture of OH radicals by dimethylsulfoxide molecules were studied by laser photoemission in aqueous buffer solutions and pH range from acidic to basic. The results were compared with characteristics of one-electron reduction of methyl radicals generated via photoemission from methyl halides  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}; \text{I}$ ). It was concluded on intermediates identity in these systems because of the primary product of OH radicals capture by DMSO molecules, i.e. adduct  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{OH})$ , was spontaneously decomposed to form  $\cdot\text{CH}_3$  with the time as low as  $< 2 \times 10^{-5}$  s. Some anomalies were found on time-resolved voltammograms of intermediates at pH transition from low basic to low acidic and at illumination times  $T_m$  of an electrode with UV light  $T_m \geq 90\text{--}300$  ms. These features were presumably caused by rather slow formation of organomercury intermediates as interaction products of components of the system dimethylsulfoxide – OH radical – a mercury electrode.

**Key words:** Laser photoemission DMSO Methyl radical Organomercury intermediates.

**Сведения об авторах:** Курмаз Владимир Александрович – ст. науч. сотр. Института проблем химической физики РАН (kurmaz@icp.ac.ru); Коткин Александр Семенович – науч. сотр. Института проблем химической физики РАН (kotkin@icp.ac.ru); Симбирцева Галина Владимировна – ст. науч. сотр. Филиала института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН (ural@biner.ac.ru).