

УДК 543.253:547

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.047>

Наталія ПАНДЯК¹, Оксана ГЕРЦИК², Михайло ЯЦИШИН², Мирослава ТАШАК³

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОДА НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ АЦЕТИЛЕВМІСНИХ ПЕРОКСИДНИХ ІНІЦІАТОРІВ

¹Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна
randyaykn@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

³Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Отримано параметри вольтамперометричного відновлення пероксидів алкінів у диметилформамід-водних розчинах тетраалкіламонієвих солей на електродах різної природи (С, Pt, Cu, Ti, Fe, Al). Проаналізовано зміну реакційної здатності пероксидів алкінів у процесах електрохімічного відновлення на різних металевих поверхнях. З'ясовано, що на активних металевих поверхнях проявляється каталітична дія йонів цих металів у реакціях дисоціації $-O-O-$ зв'язку. Виявлено, що наявність іонів Fe^{2+} прискорює реакцію дисоціації $-O-O-$ зв'язку циклогексиламінової солі 4-метил-4-трет-бутилперокси-2-пен-тинової кислоти. Досліджено термічну стійкість цього пероксиду в ДМФА-водному середовищі в присутності окисно-відновної системи «аскорбінова кислота – Fe^{2+} », яка застосовується як активатор термічної дисоціації $-O-O-$ зв'язку.

Виявлено зміну активаційних параметрів при переході від ртутної до твердих поверхонь у дослідженні температурних залежностей граничних струмів відновлення пероксидів алкінів в діапазоні 293–343 К. Визначено коефіцієнти дифузії (D) пероксидів і кількість електронів (n), які беруть участь в електродній реакції.

З'ясовано, що вплив природи електродної поверхні визначається двома факторами: спорідненістю органічних пероксидів до поверхні, яка зумовлює адсорбцію та хімічну взаємодію, а також, ймовірно, промотуючою дією поверхні в процесах протонізації.

Ключові слова: пероксиди алкінів, вольтамперометричне відновлення, реакційна здатність, термічна дисоціація.

Вступ

Висока реакційна здатність органічних пероксидів зумовлює їх використання в різних виробничих процесах і насамперед у процесах, які відбуваються завдяки генеруванню вільних радикалів в умовах термолізу, фотолізу й окисно-відновних реакцій [1–4]. Реалізація хімічних перетворень з участю радикалів в полімерному та інших виробництвах потребує детального дослідження ініціаторів із специфічними властивостями в різних модельних середовищах [5–10]. Специфічні умови високо-температурної полімеризації потребують відповідних ініціаторів із досить стабіль-

ними пероксидними групами [11]. Якраз такими ініціаторами, які внаслідок термодеструкції генерують активні радикали, є пероксиди алкінів. Вони є ефективними структуруючими агентами поліоелефінів [1], отверджувачами поліефірних смол [12]. Ацетиленові пероксиди промотують адгезію поліолефінів (поліетилен, поліпропілен) до різних металів – міді, алюмінію, заліза, нікелю [13, 14], поліуретану до міді [15].

Цільове застосування пероксидів алкінів у різних галузях хімічного виробництва [16, 17] потребує вивчення катодних процесів з їх участю на твердих поверхнях, щоб розробити методи аналізу та дослідити фізико-хімічні процеси на межі «метал-розчин пероксиду».

Матеріали та методики дослідження

Для ідентифікації ацетиленвмісних пероксидів $(\text{CH}_3)_3\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}\cdot\text{CR}$, де $\text{R} = -\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (I), $-\text{C}(\text{O})\text{ONa}$ (II), $-\text{C}(\text{O})\text{OH}\cdot\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ (III), $-\text{H}$ (IV), $-\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$ (V) застосовувалося кілька фізико-хімічних методів: ІЧ-, УФ-, ЯМР-спектроскопія, елементний аналіз [18]. Оскільки пероксиди алкінів, крім $-\text{O}-\text{O}-$ груп, містять потрійний зв'язок, гетероатоми, а також функціональні групи, то загальноприйняті методики кількісного визначення пероксидів не можуть бути застосовувані в цьому випадку. Їхнє використання не дає змоги уникнути спотворення результатів, яке зумовлене перебігом паралельних реакцій [18]. Як виявилось [19–24], оптимальними є електрохімічні методи, які порівняно зі спектроскопічними дають широкий вибір відповідних розчинників для досліджуваних деполяризаторів і допомагають оцінити реакційну здатність пероксидів у різних модельних системах. Крім того, можна змінювати матеріал електрода залежно від електрофільності пероксидних груп [25–28]. Перехід від класичного ртутного крапельного електрода (РКЕ) до стаціонарних чи обертових електродів суттєво низив межу кількісного визначення в розчинах деполяризаторів з високою молекулярною масою.

По-перше, з застосуванням твердих електродів збільшується контактна площа, що зумовлює підвищення аналітичних струмів, а їхня геометрична поверхня залишається досить сталою впродовж дослідів. Однак її активність може змінюватися завдяки взаємодії з деполяризатором, чи іншими компонентами розчину.

Отже, диференціювання електрохімічних реакцій багатофункціональних ініціаторів з метою аналітичного визначення зміни концентрації їхніх функціональних груп у різних процесах: термодисоціації, комплексоутворення, полімеризації, окисно-відновних та інших потребує не тільки відповідного вибору складу реакційного середовища (розчинник, фоновий електроліт, матеріал електрода) для кожного деполяризатора зокрема, а й раціонального способу проведення експерименту: швидкість крапання ртуті чи обертання електрода, сканування потенціалу, інтегральна чи диференціальна форма реєстрації сигналу тощо.

Проведені вольтамперометричні дослідження реакційної здатності пероксидів алкінів з використанням C , Cu , Pt , Fe , Al , Ti – дискових обертових електродів на фоні $0,3\text{M} (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА.

Результати та обговорення

Пероксиди алкінів (I–V) відновлюються в робочому для цього фоновому розчині діапазоні потенціалів, потрійний зв'язок в цих умовах не відновлюється. Параметри

електрохімічного відновлення пероксидів на згаданих вище дискових обертових електродах дещо відрізняються (табл. 1). Здебільшого процес описується однією необоротною хвилею. На мідному електроді вольтамперограма ускладнена перед-хвилею. Реакційна здатність пероксидів алкінів у процесах електрохімічного відновлення на різних поверхнях знижується в ряді: $E_{1/2}^{Pt} < E_{1/2}^{Fe} < E_{1/2}^{Cu} < E_{1/2}^{Ti} < E_{1/2}^C < E_{1/2}^{Hg} < E_{1/2}^{Al}$.

Таблиця 1

Вольтамперні характеристики пероксидів алкінів на різних обертових електродах.
Фон – 0,3 М (C₂H₅)₄NCIO₄ в ДМФА. C_{деп.} = 3,0·10⁻³ М, V = 20 мВ/с, ω = 105 с⁻¹

Table 1

Parameters of electrochemical reduction of alkyne peroxides in 0.3 М (C₂H₅)₄NCIO₄ in DMFA.
C_{dep.} = 3.0·10⁻³ M, V_{dep.} = 20 mV/s, ω = 105 s⁻¹

Пероксид	Вольтамперні характеристики	Електрод					
		C	Pt	Fe	Cu	Ti	Al
4-метил-4-трет-бутил-перокси-2-пентинова кислота (I)	–E _{1/2} , В	1,64	0,85	1,15	1,44	1,58	2,24
	I, мкА	11,6	11,3	11,9	12,0	10,6	11,3
	b, мВ	170	220	150	180	200	100
Натрієва сіль 4-метил-4-трет-бутилперокси-2-пентинові кислоти (II)	–E _{1/2} , В	1,70	0,90	1,39	1,47	1,54	2,26
	I, мкА	12,0	12,3	12,9	12,4	11,6	12,4
	b, мВ	240	170	200	190	220	110
Циклогексиламінова сіль 4-метил-4-трет-бутилперокси-2-пентинові кислоти (III)	–E _{1/2} , В	1,65	0,82	1,33	1,41	1,57	2,2
	I, мкА	10,8	10,6	10,9	11,4	10,7	10,4
	b, мВ	200	170	220	200	220	90
3-метил-3-трет-бутил-перокси-1-бутин (IV)	–E _{1/2} , В	1,75	0,96	1,38	1,45	1,60	2,32
	I, мкА	10,9	10,7	11,2	11,3	11,3	10,5
	b, мВ	240	240	180	170	230	140
2,5-диметил-2,5-дитрет-бутилперокси-3-гексин (V)	–E _{1/2} , В	1,69	0,91	1,40	1,42	1,56	2,26
	I, мкА	18,9	18,6	19,6	19,3	18,7	19,5
	b, мВ	230	210	190	180	200	150

На поверхнях металів із змінним ступенем окиснення процес відновлення відбувається дещо легше. Ймовірно, на активних металевих поверхнях проявляється каталітична дія йонів цих металів у реакціях дисоціації –O–O– зв'язку. З'ясовано, що наявність іонів Fe²⁺ прискорює дисоціацію –O–O– зв'язку циклогексиламінової солі 4-метил-4-трет-бутилперокси-2-пентинові кислоти. Досліджено термічну стійкість цього пероксиду в ДМФА-водному середовищі в присутності окисно-відновної системи «аскорбінова кислота – Fe²⁺», яка застосовується як активатор термічної дисоціації –O–O– зв'язку [19, 29]. Протягом 48 годин у такій системі струпи полярографічного відновлення пероксиду III, які є пропорційними концентрації, монотонно знижуються, на відміну від розчинів, які не містять іонів металів. Факт взаємодії поверхні з пероксидами алкінів підтверджується ідентифікацією хвиль електрохімічного відновлення сполук I–III на Cu-електроді. Вольтамперограма 4-метил-4-трет-бутилперокси-2-пентинові кислоти має багаступеневий характер. З підвищенням концентрації пероксиду закономірно зростає друга хвиля (рис. 1, 2). Висота першої хвилі зі збільшенням концентрації деполаризатора

змінюється незначно, а зміна не є прямопропорційною. Так з підвищенням $C_{\text{деп.}}$ удвічі приріст струму становить 4,4 мкА.

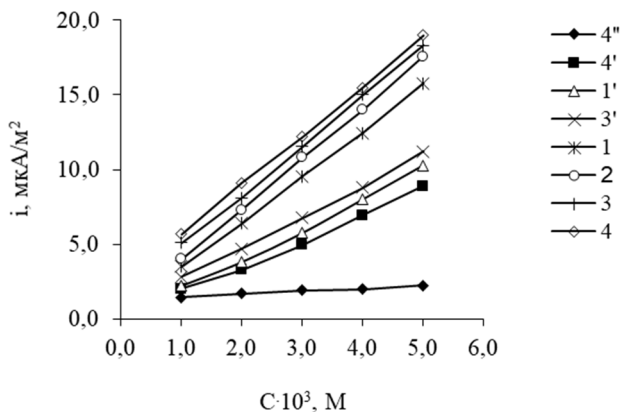


Рис. 1. Концентраційні залежності струмів відновлення пероксиду I на різних ОДЕ: 1 – Pt; 2 – C; 3 – Fe; 4 – Cu. Фон – 0,3 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА (криві 1–4) і ДМФА – H_2O (15 об. %, криві 1', 3', 4', 4'') $n = 1000$ об/хв., '' – параметри другої хвили.

Fig. 1. Concentration dependences of peroxide I reduction currents on different DRE: 1 – Pt; 2 – C; 3 – Fe; 4 – Cu in 0.3 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ in DMFA (curves 1–4) and DMFA – H_2O (15 vol. %, curves 1', 3', 4', 4''), $n = 1000$ r/m, '' – parameters of the second wave.

Визначено, що на фоні 0,3М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА йони Cu^{2+} відновлюються за $-0,20$ В, а йони Cu^{1+} за $-0,50$ В. Отже, в електрохімічному відновленні пероксидів алкінів відбувається швидка хімічна взаємодія пероксиду з мідною поверхнею з утворенням продуктів хімічного окисно-відновного перетворення, внаслідок якого в приелектродному просторі накопичуються йони Cu^{1+} . Це має особливе значення, оскільки ці йони каталізують хімічну стадію електрохімічного відновлення пероксидів алкінів за ЕСЕ-механізмом.

Реакція електрохімічного відновлення пероксидів алкінів відбувається з найнижчою перенапругою на платиновій поверхні. Ймовірно, що тут проявляються каталітичні властивості Pt-електрода в реакціях дисоціації $-\text{O}-\text{O}-$ зв'язку. У відновленні пероксидів алкінів на металевих електродах виявлено існування кореляційної залежності між перенапругою виділення водню і $E_{1/2}$ (рис. 3): що нижча перенапруга, то легше відновлюється пероксидна група. Це дає змогу зробити припущення, що тут відбуваються процеси, пов'язані з протонізацією реагентів.

Дослідження температурних залежностей граничних струмів відновлення пероксидів алкінів у діапазоні 293–343 К свідчить про деяку зміну активаційних параметрів у переході від ртутної до твердих поверхонь. Значення енергії активації ($E_{\text{акт.}}$) перебувають в межах 5,73–7,23 кДж/моль. На С-, Fe-, Pt-електродах струми відновлення пероксидів алкінів з підвищенням температури зростають. На Cu-електроді зафіксований безактиваційний процес, що не може бути пояснений лише адсорбцією на поверхні, і це дає підстави припустити про перебіг додаткового хімічного екзотермічного процесу. Зміна $E_{1/2}$ не є симбатною зміні $E_{\text{акт.}}$ процесів на цих електродах. Крім того, $E_{\text{акт.}}$ процесу відновлення на ртутній поверхні відпові-

дають дифузійним і адсорбційним процесам, які описуються різними хвилями. На твердих поверхнях $E_{\text{акт.}}$ приймає проміжні значення.

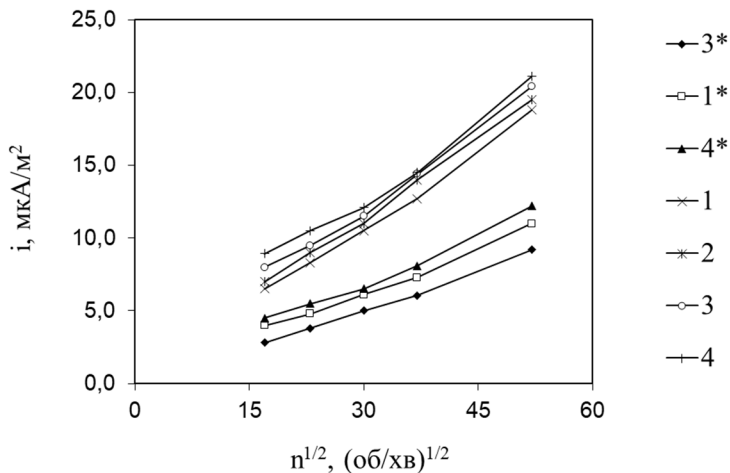


Рис. 2. Залежність струму відновлення пероксиду I від швидкості обертання ОДЕ: 1 – Pt; 2 – C; 3 – Fe; 4 – Cu. Фон – 0,3 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА (криві 1–4) і ДМФА – H_2O (15 об. %, криві 1', 3', 4', 4''), $C_{\text{деп.}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ М.

Fig. 2. Dependence of peroxide I reduction current on rotation speed different DRE: 1 – Pt; 2 – C; 3 – Fe; 4 – Cu in 0.3 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ in DMFA (curves 1–4) and DMFA – H_2O (15 vol. %, curves 1', 3', 4', 4''), $C_{\text{деп.}} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ M.

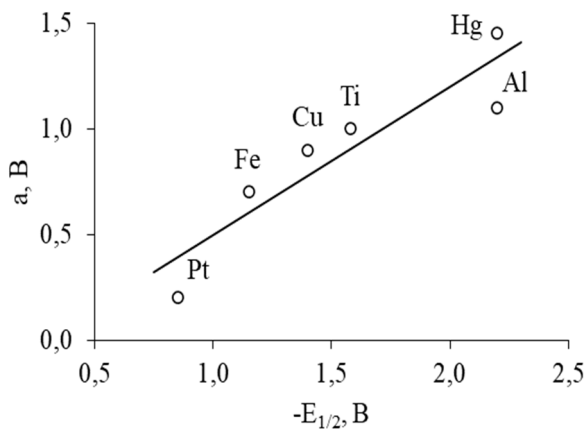


Рис. 3. Залежність $E_{1/2}$ відновлення пероксиду I від параметра a рівняння Тафеля [30]. Фон – 0,3М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА, $C_{\text{деп.}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ М.

Fig. 3. Dependence of $E_{1/2}$ reduction of peroxide I on the parameter a of the Tafel equation [30] in 0.3 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ in DMFA, $C_{\text{деп.}} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ M.

Щоб уточнити механізм процесу відновлення ацетиленових пероксидів на твердих електродах, досліджено концентраційні залежності струмів відновлення (рис. 1), а також залежності струмів від швидкості обертання електрода (рис. 2). В діапазоні концентрацій $(0,5-5,0) \cdot 10^{-3}$ М концентраційні залежності прямолінійні з нахилами $(72,0-88,2) \cdot 10^3$ А/(л моль) (рис. 1), тобто природа струмів квазидифузійна з лімітуючою стадією – транспортуванням деполяризатора до поверхні електрода. Залежності струмів від швидкості примусового масообміну деполяризатора до поверхні електрода підтверджують зроблений висновок. Аналіз полярограм і вольтамперограм досліджуваних пероксидів, отриманих в умовах реалізації дифузійного механізму відновлення, дає змогу незалежно визначати коефіцієнти дифузії (D) пероксидів і кількість електронів (n), які беруть участь в електродній реакції (табл. 2).

Таблиця 2

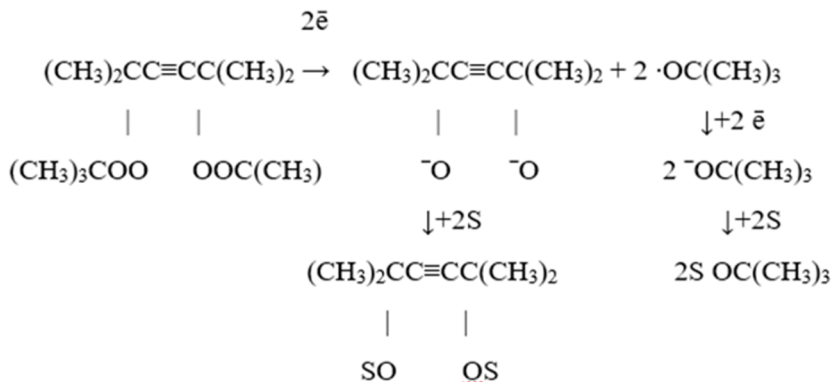
Коефіцієнти дифузії пероксидів алкінів

Table 2

Diffusion coefficients of alkyne peroxides

Пероксид	$D \cdot 10^{10} \text{ м}^2/\text{с}$							
	РКЕ				ОДЕ			
	Z=1	Z=2	Z=3	Z=4	Z=1	Z=2	Z=3	Z=4
I	5,68	1,42	0,63	0,36	4,20	1,62	0,88	0,57
II	7,07	1,77	0,79	0,44	4,92	1,74	0,95	0,61
III	5,04	1,25	0,56	0,31	4,08	1,44	0,78	0,51
IV	5,20	1,30	0,58	0,32	4,24	1,50	0,82	0,53
V	18,31	4,58	2,04	1,14	9,84	3,48	1,89	1,23

Найімовірніше, що відновлення $-O-O-$ групи моно- та диацетиленових пероксидів відбувається за ЕСЕ-механізмом [31]. Після приєднання першого електрона відбувається дисоціація $-O-O-$ зв'язку з наступним приєднанням другого електрона до радикала, утвореного під час першої стадії відновлення. Ймовірно, 2,5-диметил-2,5-дитретбутилперокси-3-гексин відновлюється так:



де S – реагент, здатний взаємодіяти з продуктом приєднання електрона.

Одержані експериментальні дані свідчать про те, що вплив природи електродної поверхні визначається двома чинниками: спорідненістю органічних пероксидів до поверхні, яка зумовлює адсорбцію та хімічну взаємодію, а також, ймовірно, протомуючою дією поверхні в процесах протонізації.

Виявлення умов, за яких реалізується дифузійний механізм відновлення пероксидів алкінів на обертових дискових електродах різної природи, дає змогу виконати кількісний аналіз цих пероксидів. Проведено статистичне опрацювання результатів (S – стандартне відхилення) (табл. 3). Відносна похибка визначення не перевищує 5%. Серед апробованих електродів найбільш придатним для дослідження електрохімічного перетворення ацетиленових пероксидів є скловуглецевий електрод.

Таблиця 3

Статистичне опрацювання результатів вольтамперометричного аналізу пероксиду II ($n = 5$, $\alpha = 0,95$) на РКЕ та різних ОДЕ. Фон – 0,3 М $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА. $C_{\text{деп.}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ М, $\omega = 105 \text{ с}^{-1}$

Table 3

Statistic parameters of voltammetric analysis of peroxide II ($n = 5$, $\alpha = 0.95$) on MDE and various DRE in 0.3 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ in DMFA. $C_{\text{dep.}} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ M, $\omega = 105 \text{ s}^{-1}$

Електрод	$-E_{1/2}$, В	\bar{I} , мкА	S	$\bar{I} \pm \Delta I$, мкА
Hg	2,18	7,7	0,14	$7,7 \pm 0,17$
C	1,70	35,8	1,1	$35,8 \pm 1,4$
Pt	0,90	23,7	0,8	$23,7 \pm 1,0$
Fe	1,39	468,1	17,7	$468,1 \pm 22,0$
Cu	1,47	273,4	10,6	$273,4 \pm 13,2$
Ti	1,54	236,6	8,2	$236,6 \pm 10,2$
Al	2,26	171,1	6,3	$171,1 \pm 7,8$

Використання твердих електродів це не тільки спроба удосконалення методик кількісного визначення –O–O– груп у пероксидах та їхніх коефіцієнтів дифузії, а й оцінки участі активних поверхонь у процесі гетеролітичного розщеплення –O–O– зв'язку. Оскільки органічні пероксиди як ініціатори радикальної полімеризації найчастіше використовують в складних окисно-відновних композиціях, тому їх кількісне визначення в присутності йонів металів змінного ступеня окиснення, мономерів має особливе практичне значення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Antonovsky V.L. Organic peroxide initiators. Moscow: Chemistry, 1972. P. 362-426. (in Russian).
2. Nonhibel D., Walton J. Chemistry of free radicals. Moscow: Peace, 1977. 583 p. (in Russian).
3. Rakhimov A.I. Chemistry and technology of fluorine-organic compounds. Moscow: Chemistry, 1986. P. 18–56. (in Russian).
4. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of Free Radical Initiators; John Wiley and Sons: New York, 2005. 983 p.

5. Sawada H. Development of Fluorinated Polymeric Functional Materials Using Fluorinated Organic Peroxide as Key Material. *Polym. J.* 2007. Vol. 39(7). P. 637–650. (<https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2006242>).
6. Rao P.S., Sathyanarayana D.N., Palaniappan S. Polymerization of Aniline in an Organic Peroxide System by the Inverted Emulsion Process. *Macromolecules.* 2002. Vol. 35. P. 4988–4996. (<https://doi.org/10.1021/ma0114638>).
7. Abidia M., Derbel N., Hkirib R., Saida H., Morallond E., Besbes S. Electrodeposition of 4,4'-di-tert-butylbiphenyl peroxide from the anodic oxidation of p-tert-butylphenol in an alkaline acetonitrile solution. *J. Appl. Electrochem.* 2017. Vol. 47. P. 507–516. (<https://doi.org/10.1007/s10800-016-1041-2>).
8. Wilson G.O., Henderson J.W., Caruso M.M., Blaiszik B.J., McIntire P.J., Sottos N.R., White S.R., Moore J.S. Evaluation of peroxide initiators for radical polymerization-based self-healing applications. *J. Polym. Science: Part A: Polym. Chem.* 2010. Vol. 48. P. 2698–2708. (<https://doi.org/10.1002/pola.24053>).
9. Sheldon R.A. In the Chemistry of Peroxides; Patai S., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester. 1. 1983. P. 161–200.
10. Ivanchev S.S. Radical polymerization. Moscow: Chemistry, 1985. P. 25–74. (in Russian).
11. Dibrivny V.N., Pistun Z.E., Zvereva T.D., Yuvchenko A.P., Wan-Chin. Xian Yu.Ya. Determination of the enthalpy of formation of some acetylenic peroxide-containing derivatives of carboranes. *J. Phys. Chem.* 1997. Vol. 71(4). P. 1581–1585. (in Russian).
12. Litvin J., Beacham H. Modern plastics. 1965. Vol. 43(11). P. 133–135.
13. Egorenkov N.I., Oldekop Yu.A., Moiseichuk K.L., Kuzavkov A.I., Yuvchenko A.P. A method of joining a polyophylene film with a metal product. C.c. 1234408. B.I. 1986. No. 20. (in Russian).
14. Oldekop Yu.A., Egorenkov N.I., Moiseichuk K.L., Kuzavkov A.I., Yuvchenko A.P. A method of joining a polyophylene film with an aluminum and nickel product. C.c. 1502400. B.I. 1989. No. 31. (in Russian).
15. Pesetskiy S.S., Kuzavkov A.I., Yuvchenko A.P., Avchuk S.V., Moiseichuk K.L. A method of joining a polyophylene film with a copper product. C.c. 1769972. B.I. 1992. No. 39. (in Russian).
16. Voronov S.A., Puchin V.A., Tokarev V.S. and others. Catalytic and initiating systems for polymerization and modification of polymers. Leningrad, 1984. P. 53–61. (in Russian).
17. Ivanchev S.S. Polyfunctional components for radical polymerization and preparation of polymer composites. *Russ. Chem. Rev.* 1991. Vol. 60(7). P. 701–713. (in Russian). (<https://doi.org/10.1070/RC1991v060n07ABEH001103>).
18. Antonovsky V.L. Analytical chemistry of organic peroxide compounds. Moscow: Chemistry, 1978. P. 250–307. (in Russian).
19. Gorbachevskaya K.R., Kovbuz M.A., Loginova N.N., Podlesskaya N.K. Polarographic determination of peroxide groups in initiation systems based on β -hydroxyethyl tert-butyl peroxide. *J. Anal. Chem.* 1990. Vol. 45. P. 1670–1672. (in Russian).
20. Shvarchovskaya N.L., Gorbachevskaya K.R., Yatsyshyn M.M., Kovbuz M.A., Dikisar E.A. Polarographic reduction of acetylenic dialkyl peroxides. *J. Gen. Chem.* 1997. Vol. 5. P. 829–832. (in Russian).
21. Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Zaichenko O.V., Pandyak N.L., Gorbachevskaya K.R. Electrochemical analysis of multifunctional peroxide initiators. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2003. Vol. XIV. P. 145–151. (in Ukrainian).
22. Yatsishin M.N., Gorbachevskaya K.R., Pandyak N.L., Ukrainets A.M., Kovbuz M.A., Yuvchenko A.P., Zvereva T.D. Thermal stability and polarographic reduction of peroxyesters of o (m)-carborane-1-carboxylic and benzoic acids. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004. Vol. 74(4). P. 567–573. (in Russian). (<https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000031858.14774.59>).

23. *Pandyak N., Yatsyshyn M., Gorbachevska K.* Electrochemical study of complex acetylene-containing peroxide initiators. *Visn. of the Lviv Univ.* 2002. Vol. 42. P. 62–65. (in Ukrainian).
24. *Lewis W. R., Quackenbush F. W., T. de Vries.* Polarographic Studies of Organic Peroxides in Nonaqueous Solutions. *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 21(7). P. 134–144. (<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60031a002>).
25. *Kovbuz M.A., Gorbachevskaya K.R., Nima B.I.* Influence of the electrode material on the reduction processes of peroxide compounds. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 1980. Vol. 22. P. 47–51. (in Ukrainian).
26. *Vasudevan D.* Cyclic voltammetric Studies on the electroreduction of peroxides in aprotic media. *Bull. Electrochem.* 2000. Vol. 16(6). P. 277–279.
27. *Wang J, Angnes L, Liang C, Evans O.* Electrocatalysis and amperometric detection of organic peroxides at modified carbon-paste electrodes. *Talanta.* 1991 V. 38(10). P. 1077–1081. ([https://doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80222-L](https://doi.org/10.1016/0039-9140(91)80222-L)).
28. *Vedenyapina M.D., Skundin A.M., Vil V.A., Kazakova M.M., Barsegyan Ya.A.* Electrochemical reduction of spirocyclopentimalonyl peroxide in an aqueous medium. *J. Phys. Chem.* 2020. Vol. 94(4). P. 859–863. (<https://doi.org/10.1134/S0036024420040238>).
29. *Pandyak N.L., Yatsyshyn M.* Kinetic Regularities of Thermal Dissociation of Acetylene Peroxide Incentives. *Sc. Bull. UNFU-2003.* Vol. 13(4). P. 110–113. (in Ukrainian).
30. *Frumkin A.N.* Electrode processes. Moscow: Science, 1987. 334 p. (in Russian).
31. *Pandyak N.L., Yatsyshyn M.M., Khmilovskaya M.I.* On the mechanism of electrochemical reduction of alkyne peroxides in dimethylformamide-aqueous solutions. *J. Lviv Polyt. Nat. Univ.* 2005. Vol. 536. P. 32–38. (in Ukrainian).

SUMMARY

Natalia PANDIAK¹, Oksana HERTSYK², Mykhaylo YATSYSHYN², Myroslava TASHAK³

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE ELECTRODE ON THE REACTIVITY OF ACETYLENE-CONTAINING PEROXIDE INITIATORS

¹National Forestry University of Ukraine,
Generala Chuprynyk Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine
e-mail: pandyakn@ukr.net

²Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

³Lviv Polytechnic National University,
Stepana Bandery Str, 12, 79013 Lviv, Ukraine

The parameters of voltammetric reduction of alkyne peroxides in dimethylformamide-aqueous solutions of tetraalkylammonium salts on electrodes of different nature (C, Pt, Cu, Ti, Fe, Al) are determined. The changes in reactivity of alkyne peroxides in electrochemical reduction processes on different metal surfaces are analyzed. It is established that on active metal surfaces this is manifested by the catalytic action of ions of these metals in the reactions of the dissociation of –O–O– bonds. The presence of Fe²⁺ ions was found to accelerate the dissociation reaction of the –O–O bond of the cyclohexylamine salt of 4-methyl-4-tert-butylperoxy-2-pentynoic acid. The thermal stability of this peroxide in DMF-aqueous medium in the presence of redox system «ascorbic acid-Fe²⁺», which is used as an activator of thermal dissociation –O–O– bond, was studied.

Based on the identification of waves of electrochemical reduction of 4-methyl-4-tert-butylperoxy-2-pentynoic acid, its sodium and cyclohexylamine salts on the Cu electrode, the fact of interaction of the surface with alkyne peroxides was confirmed. During electrochemical reduction of alkyne peroxides, rapid chemical interaction of peroxide with a copper surface takes place with the formation of chemical redox transformation

products, as a result of which Cu^{1+} ions accumulate in the electrode space and proceed to catalyse the chemical stage of electrochemical reduction of alkyne peroxides by the ECE mechanism.

The reduction of alkyne peroxides on metal electrodes revealed the existence of a correlation between the overvoltage of hydrogen evolution and $E_{1/2}$, which indicates the course of the processes associated with the protonation of reagents.

The change of activation parameters during the transition from mercury to solid surfaces in the study of temperature dependences of the limiting currents of reduction of alkyne peroxides in the range of 293–343 K is revealed. The diffusion coefficients (D) of peroxides and the number of electrons (n) involved in the electrode reaction are determined.

We have established that the effect of the nature of the electrode surface is determined by two factors: the affinity of organic peroxides to the surface, which determines both adsorption and chemical interaction, and probably the promoting action of the surface in the protonation processes.

Keywords: alkyne peroxides, voltammetric reduction, reactivity, thermal dissociation.

Стаття надійшла 03.07.2021.

Після доопрацювання 28.07.2021.

Прийнята до друку 30.09.2021.