

УДК 541.1:54-39

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.057>

**Наталія ПАНДЯК¹, Оксана ГЕРЦІК², Мирослава КОВБУЗ², Михайло ЯЦІШИН²,
Мирослава ТАШАК³, Ганна ТКАЧУК⁴**

ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ АКТИВНОСТІ ПЕРОКСИДІВ АЦИЛІВ РІЗНОЇ БУДОВИ

¹Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

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

⁴Хмельницький національний університет
вул. Інститутська 11, 29016 Хмельницький, Україна

Отримано параметри вольтамперометричного відновлення пероксидів ацилів у бензол-метанольних і диметилформамід-водних розчинах тетраалкіламонієвих солей на ртутному крапельному та палаючому електродах.

На основі комплексного дослідження електровідновлення органічних пероксидів на РКЕ і Рd-ODE підтверджено електронність відновних процесів і визначено коефіцієнти дифузії пероксидів.

Застосування Рd-ODE спільно з регулюванням термодинамічних властивостей фонового розчинника дало змогу роздільно визначати діацильні пероксиди в бінарних сумішах з досить високою точністю.

Для з'ясування механізму утворення та взаємодії інтермедіатів розкладу пероксидних молекул з вихідними молекулами пероксидів і з молекулами розчинника, і їх дезактивація, використовували метод обертового дискового електрода з кільцем.

Ключові слова: пероксиди ацилів, вольтамперометричне відновлення, реакційна здатність, обертовий дисковий електрод.

Вступ

Прогрес у різних галузях науки і техніки, безперечно, пов’язаний з розробкою нових матеріалів, які здатні не тільки розширити діапазон застосування вже відомих засобів, а й також відкрити нові сфери їх застосування.

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 [1–6]. Цікавим і перспективним є використання органічних пероксидів як

ініціаторів радикальної полімеризації для модифікації полімерів для деревно-полімерних композитів [7, 8], що допомагає покращити адгезію між полімером і деревиною, а також підвищити термостійкість і механічні властивості композита. Пошук створення особливих характеристик нових полімерних продуктів таких як підвищена в'язкість, протиударна міцність, потребують все глибшого знання не тільки реакційної здатності ініціаторів-пероксидів у різних середовищах, а й причин її зміни у різних умовах: концентрації, температури, конформації, спорідненості з іншими реагентами. Ці чинники чітко впливають на кінетику та механізм відновлення –O–O– груп, які треба дослідити для правильного пояснення електрохімічного процесу [9–13].

Сучасна електрохімія користується різними методами, які дають змогу у багатьох випадках з'ясувати механізм електрохімічних реакцій і визначити ті стадії, які лімітують швидкість всього процесу [14].

Класичним електрохімічним методом є полярографія на ртутному крапельному електроді (РКЕ), перевагою якої є те, що електродна поверхня весь час оновлюється. Особливо важливим є використання цього методу для прецизійного вивчення активності пероксидів, які здатні блокувати поверхню твердих електродів. Цей метод став одним з важливих в аналізі полімерних і мономерних систем і з його допомогою були визначені гідропероксиди, пероксиефіри, діацили, а також їхні суміші [9]. Особливе зацікавлення є поліфункціональними пероксидними сполуками, які містять пероксидні групи різної термічної тривкості [15–17].

Однак ртуть має токсичні властивості і потребує особливої безпекової уваги під час її використання. Крім того, внаслідок дифузійних обмежень на РКЕ, досить важко досліджувати короткоживучі кінцеві та проміжні продукти, що визначають кінетику і механізм електродних реакцій, а тому було б цікаво поєднати з класичним методом обертового дискового електрода (ODE) й обертового дискового електрода з кільцем (ODEK), який допомагає детальніше вивчати багатостадійні гомолітичні і гетеролітичні процеси [18–23].

Перехід від класичного РКЕ до стаціонарних чи обертових дискових електродів дає змогу суттєво знизити межу кількісного визначення в розчинах деполяrizаторів з високою молекулярною масою. Із застосуванням твердих електродів збільшується контактна площа, що зумовлює підвищення аналітичних струмів, а їхня геометрична поверхня залишається сталою впродовж досліду. Однак її активність може змінюватися через взаємодію з деполяризатором, чи іншими компонентами розчину. Матеріал електрода – важливий чинник, який впливає на хід електродної реакції.

Отже, диференціювання електрохімічних реакцій багатофункціональних ініціаторів, тобто таких, які містять у структурі дві або більше ініціюючих груп (здатних генерувати вільні радикали), з метою аналітичного визначення зміни концентрації їх функціональних груп в різних процесах термодисоціації, комплексоутворення, полімеризації, окисно-відновних та інших потребує не тільки відповідного вибору складу реакційного середовища (роздчинник, фоновий електроліт, матеріал електрода) для кожного деполяризатора зокрема, а й раціонального способу проведення експерименту: швидкість крапання ртуті чи обертання електрода, сканування потенціалу, інтегральна або диференціальна форма реєстрації сигналу і т.д.

Матеріали та методика експерименту

Об'єкти досліджень – діацильні та тетраацильні пероксиди: (I) пероксид лаурилу $[CH_3(CH_2)_{11}O]_2$, (II) пероксид дипропіонілу $[CH_3(CH_2)_2C(O)O]_2$, (III) пероксид

капронілу $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$, (IV) пероксид бензоїлу $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$, (V) диперкапронілдиперсукцинат $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})]_2(\text{CH}_2)_2$, (VI) диперкапронілдиперадіпінат $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})]_2(\text{CH}_2)_4$, (VII) диацетилдиперсебацинат $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})]_2(\text{CH}_2)_8$, (VIII) дитолуїлдиперадіпінат $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})]_2(\text{CH}_2)_4$.

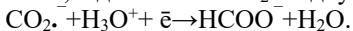
Полярографічне дослідження пероксидів ацилів у 0,2 М розчині NH_4NO_3 в бенzen-метанолі (Б-М, 1:4) та 0,1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА виконували з використанням автоматичного полярографа ПУ-1 за триелектродною схемою. Робочий електрод – ртутний-крапельний електрод (РКЕ) з характеристикою капіляра $m^{2/3}t^{1/6}=1,59\text{ }m^{2/3}\text{c}^{-1/2}$, електрод порівняння – насичений каломелевий електрод (НКЕ), допоміжний електрод – платиновий. Катодні криві знімали в діапазоні потенціалів $(0\div3.0)$ В. Швидкість розгортки потенціалу 7 мВ/с. Деаерацію виконували аргоном.

Дослідження методом дискового обертового електрода з кільцем проводили з використанням комплексу апаратури для електрохемілюмінесцентних та електрохімічних досліджень (електрохімічний програматор, генератор, електрохемілюмінесцентний аналізатор) виробництва Харківського інституту радіоелектроніки за триелектродною схемою. Робочий електрод обертався зі швидкістю 400–3000 об/хв. Дослідження проводили зі швидкістю розгортки потенціалу 20 мВ/с.

Результати та обговорення

Полярографічне відновлення пероксидів ацилів, діацильна група яких сполучена з радикалами, що виявляють негативний індукційний ефект, описується однією двоелектронною хвилею. У випадку полярографування пероксидів цього типу полярограми на фоні 0,2 М розчину NH_4NO_3 в бенzen-метанолі (Б-М, 1:4) мають одну хвилю з $E_{1/2}=-(0,1\div0,4)$ В (табл. 1). У разі полярографування в цьому ж фоні пероксидів з діацильною групою, сполученою хоча б з одного боку з алкілрадикалом, на полярограмі, крім раніше ідентифікованої двоелектронної хвилі з $E_{1/2}=(0,1\div0,4)$ В в дальший катодній області, простежується ще одна хвиля з $E_{1/2}=-(1,5\div1,7)$ В (рис. 1). На фоні 0,1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ у диметилформаміді (ДМФА) під час відновлення пероксидів подібної будови також з'являється з-хвиля (рис. 2).

Значення $E_{1/2}$ (табл. 1) з-хвилі практично відповідають потенціалу відновлення вуглевислого газу, що свідчить про деструкцію пероксидної молекули в подвійному електричному шарі з декарбоксилюванням пероксидних груп, сполучених з радикалами з позитивним індукційним ефектом. Значення $E_{1/2}$ з-хвилі практично постійне в інтервалі концентрацій фонового електроліту від 0,02 до 0,2 моль/л, що виключає можливість відновлення аніон-радикала CO_2^- . В протилежному випадку, тобто коли діацильна група з'єднана з радикалом з негативним індукційним ефектом, відновлення CO_2^- відбувається вдалекій катодній області



Внаслідок макроелектролізу з потенціалом $-0,8$ В з $0,45\cdot10^{-3}$ М розчину пероксиду лаурилу виділилось $0,2\cdot10^{-3}$ CO_2 . В аналогічному досліді з пероксидом бензоїлу CO_2 не виділяється: вирішальним чинником у цьому випадку є спряження між карбоксильною групою і ароматичним кільцем, через що бензоїлоксирадикал менш схильний до декарбоксилювання порівняно з алкілоксирадикалами.

Співвідношення струмів I^2/I на фоні 0,1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА становить 0,1–0,17. З підвищеннем температури це співвідношення зростає, що пояснюється термічною дестабілізацією молекули, і внаслідок цього збільшення частки декарбоксилюваних молекул.

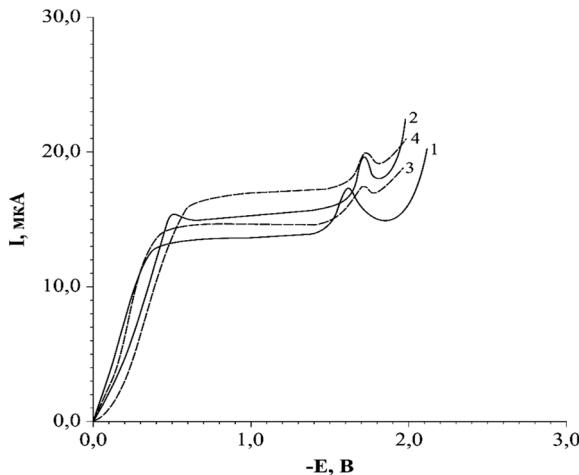


Рис. 1. Полярограми пероксидів ацилів: (VI) диперкапронілдиперадипінату в 1 – 0,1 М $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА, 2 – 0,2 М NH_4NO_3 в БМ – 1:4; (III) пероксиду капронілу в 3 – 0,1 М $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА, 4 – 0,2 М NH_4NO_3 в БМ – 1:4. $C_{dep} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ М.

Fig. 1. Polarograms of acyl peroxides: (VI) diperoxycapronylidiperadipinate in 1 – 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ in DMFA, 2 – 0,2 M NH_4NO_3 in benzene–methanol (1:4); (III) capronyl peroxide in 3 – 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ in DMFA, 4 – 0,2 M NH_4NO_3 in benzene–methanol (1:4). $C_{dep} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ M.

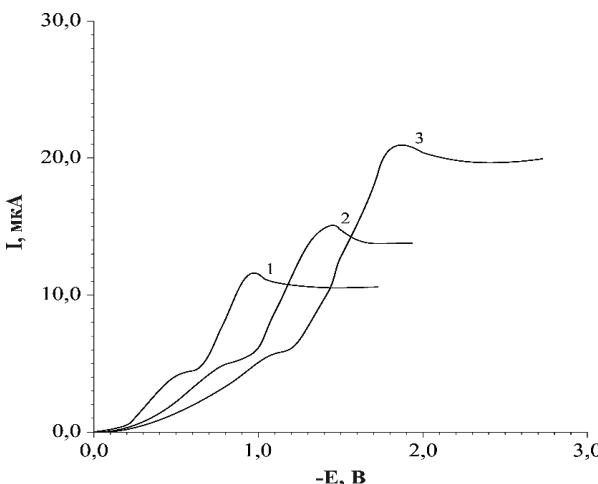


Рис. 2. Полярограми диацетилдиперсебасинату. Фон – 0,1 М $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА: 1. $C_{dep} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ М; 2. $C_{dep} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ М; 3. $C_{dep} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ М.

Fig. 2. Polarograms of diacetyl dipersebacinate in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ in DMFA. $C_{dep} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M; 2. $C_{dep} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ M; 3. $C_{dep} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ M.

Таблиця 1

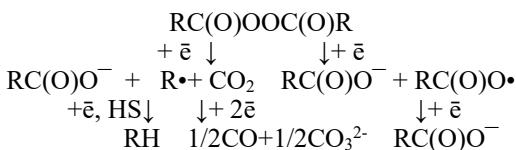
Полянографічні характеристики ступеневого відновлення пероксидів.
Фон – 0,1 М $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА. $C_{dep}=1,5 \cdot 10^{-3}$ М.

Table 1

**Polarographic characteristics of the stepwise reduction of peroxides in
0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ in DMFA. $C_{dep}=1,5 \cdot 10^{-3}$ M**

Пероксид	$-E'_{1/2}$, В	I' , мА	b' , мВ	$-E''_{1/2}$, В	I'' , мА	b'' , мВ	$E''_{1/2}$, В	I'' , мА	I''/I'
II	0,16	11,5	123	0,64	0,9	95	2,52	2,0	0,16
III	0,17	12,1	121	0,66	1,0	100	2,50	2,2	0,17
IV	0,15	12,9	160	-	-	-	-	-	-
V	0,28	3,45	184	0,60	5,55	169	-	-	-
VI	0,30	3,50	197	0,65	4,6	140	-	-	-
VII	0,30	3,55	179	0,75	6,80	140			
VIII	0,33	4,10	180	0,80	7,20	150			

Наявність у реакційному шарі молекул обох деполяризаторів, пероксиду і CO_2 , забезпечується тим самим транспортним процесом пероксидної молекули до електрода. Максимальне співвідношення струмів свідчить про приєднання першого електрона (E'), зумовлюючим дисоціацію лабільного пероксидного зв'язку й елімінування CO_2 (C). Другий електрон приєднується до декарбоксилованого радикала (E'') (механізм I). У несприятливих для декарбоксилування умовах співвідношення струмів відновлення CO_2 і пероксидної молекули знижується у зв'язку з пригніченням цієї реакції (механізм II).



У процесі відновлення пероксидів тетраацілів в умовах, які сприяють елімінуванню CO_2 , з-хвиля проявляється у згаданому раніше діапазоні потенціалів, співвідношення I''/I' практично мають ті самі значення, що й у випадку пероксидів ацилів. Відновлення обох однотипних груп у молекулі відбувається повністю незалежно.

Якщо електрохімічне відновлення пероксидів ацилів відбувається за механізмом I, то в присутності тетраалкіламонієвих солей простежується дві полянографічні хвилі. Перша хвиля відповідає приєднанню електрона до молекули, а друга – відновлення декарбоксилованого радикала. В атмосфері CO_2 відновлення описується однією двоелектронною хвилею, у цьому випадку $E_{1/2}$ зміщується в анодний бік.

Співвідношення струмів відновлення обох хвиль залежить від таких чинників: а) від швидкості розгортки потенціалу: з підвищенням якої співвідношення струмів змінюється на користь другої хвилі; б) від часу попереднього електролізу на РКЕ, який також зумовлює зростання другої хвилі; в) від перемішування розчину безпосередньо перед зняттям полянограм – у випадку перемішування попередній електроліз на РКЕ не впливає.

Всі перераховані чинники можуть бути пояснені існуванням індукційного періоду реакції під час електровідновлення пероксиду. На висоту хвилі відновлення CO_2 практично не впливають перераховані чинники. Очевидно, впродовж розгортки потенціалу до $-2,5$ В навіть із швидкістю 7 мВ/с в подвійному електричному шарі накопичується достатня кількість каталізатора.

Дійшовши висновку, що стадія дисоціації $-\text{O}-\text{O}-$ зв'язку (С) каталізується радикальними частинками, можна пояснити помітне підвищення струмів відновлення діацильних груп у достатньо високих концентраціях пероксиду ($C > 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) або ж при великих швидкостях обертання ($n = 3000 \text{ об/хв.}$). Це умова утворення в кожний момент часу у подвійному електричному шарі внаслідок дисоціації $-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})-$ груп достатньої кількості радикалів, які легко декарбоксилюють до $\text{R}\cdot$. Також $\text{R}\cdot$ ініціюють розпад пероксидного зв'язку та відщеплення CO_2 від утворених частинок. Отже, в приелектродному шарі виникають алкільні радикали, які володіють, очевидно, вищим коефіцієнтом дифузії порівняно з молекулами пероксиду. Їхня участя в катодній реакції зумовлює зростання струмів відновлення. Такий процес сприяє розширенню сфери реакції від поверхні електрода в глибину розчину, ймовірно, завдяки ланцюговому механізму.

Зміна природи електродної поверхні визначає також деякі особливості електродних процесів. Для уточнення механізму електрохімічного відновлення діацильних та тетраацильних пероксидів досліджувалось їхнє електрохімічне відновлення на Pd-ODE (рис. 3). Струми відновлення діацильної групи на Pd електроді, як і на РКЕ, мають дифузійну природу й описуються рівнянням Ільковича. Із зростанням концентрації деполяризатора і швидкості обертання електрода до 3100 об/хв струми відновлення пропорційно зростають.

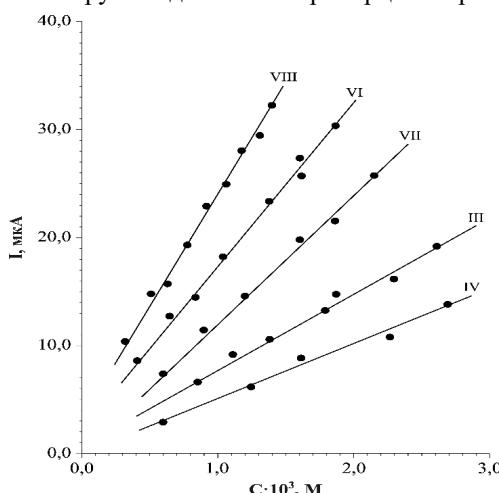


Рис. 3. Концентраційні залежності струмів відновлення пероксидів на Pd-ODE. Фон – $0,1 \text{ M}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА, $n=650 \text{ об/хв.}$: III – пероксид капронілу; IV – пероксид бензоїлу; VI – діперкарпонілдіперадипінат; VII – діацетилдіперсебасінат, VIII – дітолуїлдіперадипінат.

Fig. 3. Concentration dependencies of the reduction currents of peroxides at the Pd-RDE in $0,1 \text{ M}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ in DMFA, $n=650 \text{ rpm.}$: III – capronyl peroxide; IV – benzoyl peroxide; VI – dipercapronyldipерадипінат; VII – diacetyl dipersebacinat, VIII – ditoluyl diperadipinate.

Варто зазначити, що Pd електрод практично хімічно інертний стосовно органічних пероксидів. Це дало змогу методом Теодорадзе визначити коефіцієнти дифузії пероксидів у досліджуваних середовищах, а також підтвердити двоелектронний механізм їх відновлення. Для пероксиду капронілу $D=4,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, для перокиду бензоїлу $D=7,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

При переході від ртутного електрода до паладієвого простежується значне ускладнення процесу відновлення діацильної групи, потенціали півхвиль зсуваються в катодну область (табл. 3). Порівняння граничних струмів відновлення -C(O)OOC(O)- групи різних пероксидів в диметилформамідних середовищах свідчить про падіння коефіцієнта дифузії зі збільшенням протогенності розчину. Відновний процес децо полегшується, $E_{1/2}$ зсувається в анодну область, що може пояснюватись ефектом висолювання деполяризатора через зниження його розчинності.

На фоні тетраалкіламонієвих солей в окремих випадках відбувається утворення двох вольтамперометричних хвиль. Причому величина густини струму першої хвилі пропорційна концентрації деполяризатора, але не перевищує $1,8 \text{ A}/\text{см}^2$. Щікаво, що під час відновлення вуглеводневого газу на паладієвому електроді струми відновлення на фоні $0,1 \text{ M} (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ при $E_{1/2} = -0,27 \text{ В}$ також дорівнюють приблизно $2 \text{ A}/\text{см}^2$.

Очевидно, відновлення пероксидів, здатних до адсорбції на поверхні, відбувається за механізмом: хімічний процес – електрохімічна стадія, тобто розщеплення пероксидного зв’язку та декарбоксилювання радикала передують приєднанню електронів. Тому на паладієвій поверхні відновленню в адсорбційному стані можливо піддається CO_2 .

У випадку, коли діацильна група, сполучена з радикалом з негативним індукційним ефектом, наприклад, пероксид бензоїлу, процес відновлення на фоні тетраалкіламонієвих солей описується однією двоелектронною хвилею (табл. 2).

Таблиця 2

Результати роздільного вольтамперометричного аналізу пероксиду лаурилу в суміші з іншими пероксидами, які містять діацильні групи на Pd-ОДЕ.

Фон – $0,1 \text{ M} (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА, $n = 650$ об/хв

Table 2

Results of the selective voltammetric analysis of lauryl peroxide in a mixture with other peroxides containing diacyl groups on the Pd-RDE in $0,1 \text{ M} (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ in DMFA, $n = 650$ rpm

Пероксид (другий компонент)	Вміст води у фоновому розчині, % об.	$-E_{1/2}, \text{ В}$ пероксид лаурилу (I)	$-E_{1/2}, \text{ В}$ другий пероксид	Вміст пероксиду лаурилу (I) в суміші, $\text{C} \cdot 10^2 \text{ моль}/\text{л}$			Вміст другого пероксиду в суміші, $\text{C} \cdot 10^2 \text{ моль}/\text{л}$		
				Узято*	знайдено	відносна похибка, %	Узято*	знайдено	відносна похибка, %
III	10	0,31	0,73	3,00	3,08	3,4	2,80	2,65	2,8
IV	–	0,96	0,44	2,20	2,13	2,7	2,10	2,03	4,1
VI	5	0,98	0,55	2,90	2,85	4,1	2,6	2,33	2,6
VII	5	0,44	1,21	2,80	2,52	3,6	1,90	1,78	3,3
VIII	–	0,97	0,30	2,20	2,10	3,2	1,90	1,66	2,6

*Визначалось йодометрично перед приготуванням суміші.

Ускладнення відновлення діацильних пероксидів на Pd-ОДЕ зумовлює помітне диференціювання відновлення індивідуальних пероксидів в їхній суміші. Але у зв'язку з високою необоротністю відновних процесів не завжди можливий їх роздільний вольтамперометричний аналіз.

Розчинність діацильних пероксидів у диметилформамід-водних середовищах залежить від будови радикалів, сполучених з діацильною групою. Зі збільшенням вмісту води їхня розчинність знижується. У зв'язку з цим, у визначеному співвідношенні ДМФА-Н₂O створюються умови, за яких потенціали відновлення двох пероксидів достатньо відрізняються між собою. Пероксид, який має нижчу розчинність, відновлюється в адсорбованому стані при негативніших потенціалах, тоді як добре розчинний пероксид, тобто такий, який містить вуглеводневі радикали з меншою кількістю вуглецевих атомів, відновлюється в дальшій катодній області. Концентрація деполяризатора повинна бути такою, щоб густина струму першої хвилі не перевищувала 1,8 A/m², тобто, щоб не утворювалась друга хвиля, яка відповідає відновленню неадсорбованого деполяризатора і значно ускладнює проведення аналізу.

Застосування Pd-ОДЕ спільно з регулюванням термодинамічних властивостей фонового розчинника допомогло роздільно визначати діацильні пероксиди в бінарних сумішах з достатньо високою точністю (табл. 2).

Для дослідження механізму утворення та взаємодії інтермедіатів розкладу пероксидних молекул з вихідними молекулами пероксидів і з молекулами розчинника, і їхньої дезактивації, використовували метод обертового дискового електрода з кільцем (ODEK) [20–23].

Концентрація продукту відновлення пероксиду на диску в області кільця є функцією відстані від центру електрода [23]. Рівняння, яке зв'язує струм на кільці зі струмом на диску, набуває вигляду:

$$I_k = \frac{n_k}{n_1} \cdot \frac{N(I_\partial)}{1 + \frac{\kappa_2 \delta_B}{D_B}},$$

де δ_B – товщина дифузійного шару на диску;

D_B – коефіцієнт дифузії пероксиду B;

N – коефіцієнт.

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{2/3}[1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} \times \left(1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1 + \alpha + \beta)\right]\right).$$

$$\text{Тут } \alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1, \quad \beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3,$$

$$F[\theta] = \frac{3^{1/2}}{4\pi} \ln \left[\frac{\left(1 + \theta^{1/2}\right)^3}{1 + \theta} \right] + \frac{3}{2\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{\left(2\theta^{1/3}\right) - 1}{3^{1/2}} \right] + \frac{1}{4}.$$

Для електрода, що використовувався, $r_1=2,5$ мм; $r_2=2,8$ мм; $r_3=3,25$ мм і характеризується коефіцієнтом N=0,29, який визначається радіусами диска та кільця.

При знятті вольтамперограм на фоні 0,1M (C₂H₅)₄NClO₄ в ДМФА на ОДЕК одержана хвиля відновлення пероксиду лаурилу з $E_{1/2}=-0,94$ В. Границний струм відновлення при n=650 об/хв досягається у потенціалі дискового електрода -1,50 В стосовно насиченого каломелевого електрода (НКЕ). В умовах неперервного відновного процесу на диску при $E_d = -1,50$ В знімались анодні поляризаційні

криві на кільці (рис. 4). Причому одержана вольтамперна хвиля, що відповідає окисненню продукту катодної реакції у потенціалі +0,27 В стосовно НКЕ. Струму відновлення пероксиду лаурилу на диску, який дорівнює 0,32 мА, відповідає анодний струм на кільці 0,08 мА.

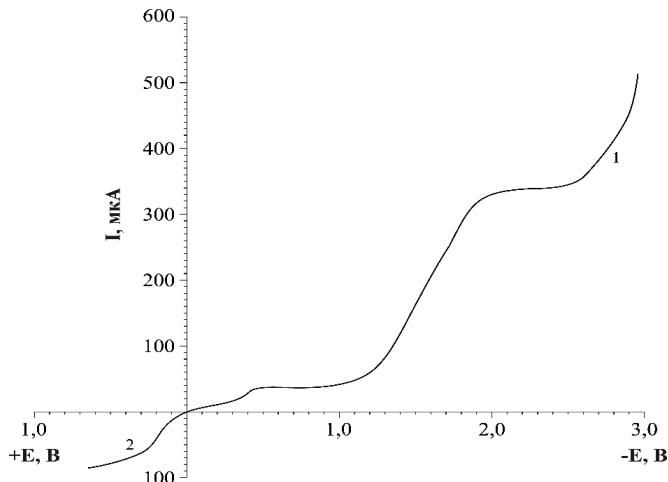


Рис. 4. Вольтамперні криві відновлення пероксиду лаурилу на ОДЕК.

Фон – 0,1М $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА, $n = 650$ об/хв.

Катодний процес на диску (1). Анодний процес на кільці при $E_d = -1,50$ В (2).

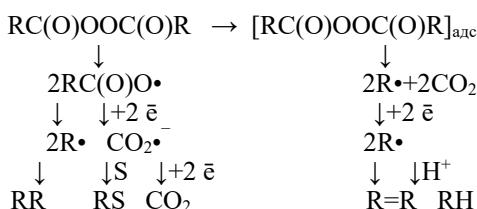
Fig. 4. Voltammetric reduction curves of lauryl peroxide on the RRDE

in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ in DMFA, $n = 650$ rpm.

Cathodic process on the disk (1). Anodic process on the ring at $E_d = -1,50$ V (2).

Практичний коефіцієнт такої реакції (I_a/I_k) становить 0,25. Отже, реакція не відбувається виключно шляхом утворення такого проміжного продукту (I), який окиснюється на кільці, а приблизно 10% пероксиду утворюється іншим шляхом (II). Цікаво, що густина струму, яка відповідає II шляху, приблизно дорівнює густині струму передхвилі у випадку відновлення діацильних пероксидів, здатних до адсорбції на електродній поверхні. Очевидно пероксидна група в адсорбованому стані у разі відновлення дає продукт, нездатний до окиснення в такому діапазоні потенціалів.

Отже, процес відновлення пероксидів ацилів можна зобразити такою схемою:



механізм I

механізм II

S – реагент, здатний взаємодіяти з продуктом приєднання електрона.

Запропонована схема охоплює тільки основні реакції. Взаємодія продуктів електролізу з компонентами середовища може зумовити утворення інших продуктів.

Висновки

Досліджено відновлення пероксидів ацилів різної будови на ртутному крапельному та паладієвому обертовому дисковому електроді. Підтверджено, що вирішальним чинником, який визначає реакційну здатність цих сполук, є природа пероксидного зв'язку і будова молекули в цілому. Ідентифіковано z-хвилю, що простежується під час полярографування діацильних груп. На основі досліджень відновлення пероксиду лаурилу методом дискового обертового електрода з кільцем запропоновано механізм цього процесу. Розроблені методики роздільного аналізу пероксидів ацилів в їх бінарних сумішах.

Подяка

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: SFI-PD-Ukraine-00014574).

ЛІТЕРАТУРА

1. Sheldon R.A. In the Chemistry of Peroxides; Patai's., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester. 1. 1983. P. 161–200. <https://doi.org/10.1002/9780470771730.ch6>.
2. Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M., Artym I., Voronov S. Surface-Active Metal-Coordinated Oligoperoxidic Radical Initiators. 1. The Interrelation Between the Microstructure of Ditertiary Oligoperoxides and their Ability to Form Stable Metal Complexes. J. Polym. Sci. 2000. Vol. 38. P. 516–527. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000201\)38:3<516::AID-POLA18>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000201)38:3<516::AID-POLA18>3.0.CO;2-R).
3. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of Free Radical Initiators; John Wiley and Sons: New York. 2005. 983 p.
4. 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>.
5. Rao P.S., Sathyaranayana 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>.
6. Thaworn K., Buahom P. and Areerat S. Effects of Organic Peroxides on the Curing Behavior of EVA Encapsulant Resin. J. of Polym. Chem. 2012. Vol. 2(2). P. 77–85. <https://doi.org/10.4236/ojpchem.2012.22010>.
7. Reuter Yu.V., Nosova N.H. Radical Grafting of Polypropylene Chains onto Peroxidized Oligomers. Visnyk of the State University "Lviv Polytechnic" Chemistry, Technology of Substances and Their Application. 1999. Vol. 361. P.62–63. (in Ukrainian).
8. Roiter Yu., Samaryk V., Nosova N., Varvarenko S., Pötschke P., Voronov S. Radikal Processes for the Creation of Compatibilizing Layers in Polyolefin Blends. Macromolecular Symposia. 2001. № 164. C. 377–387. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200102\)164:1%3C377::AID-MASY377%3E3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200102)164:1%3C377::AID-MASY377%3E3.0.CO;2-A)
9. Vasudevan D. Cyclic voltammetric studies on the electroreduction of peroxides in aprotic media. Bulletin of Electrochemistry. 2000. Vol. 16(6). P. 277–279.
10. Abidia M., Derbelb 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>.
11. *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>.
 12. *Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Zaichenko O.V., Pandyak N.L., Gorbachevska K.R.* Electrochemical analysis of multifunctional peroxide initiators. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2003. Vol. 1. P.145–151. (in Ukrainian).
 13. *Pandyak N., Yatsyshyn M., Gorbachevska C.* Electrochemical study of complex acetylene-containing peroxide initiators. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2002. Vol. 42. P. 62–65. (in Ukrainian).
 14. *Bard A.J., Faulkner L.R.* *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000. 864 p.
 15. *Pandyak N.L., Yatsyshyn M.* Kinetic Regularities of thermal dissociation of acetylene peroxide initiators. *Sc. Bull. UNFU.* 2003. Vol. 13. P.110–113. (in Ukrainian).
 16. *Pandyak N.L., Yatsyshyn M.M., Khmillovskaya 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).
 17. *Pandiak N., Hertsyk O., Yatsyshyn M., Tashak M.* Influence of the nature of the electrode on the reactivity of acetylene-containing peroxide initiators. *Proc. Shevchenko Sci. Soc.* 2021. Vol. 66. P. 47–56. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.047>.
 18. *Jianhong Pei, Xiao-yuan Li.* Electrocatalysis and Flow-Injection Analysis of Hydrogen and Organic Peroxides at CuPtCl₆ Chemically Modified Electrodes. *Electroanalysis.* Vol. 11(16). 1999. P. 1211–1217. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199911\)11:16<1211::AID-ELAN1211>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199911)11:16<1211::AID-ELAN1211>3.0.CO;2-V)
 19. *Laine D., Cheng F.* Analysis of hydrogen peroxide and an organic hydroperoxide via the electrocatalytic Fenton reaction. *Microchem. J.* 2009. Vol. 91(1). P. 78–81. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.08.005>.
 20. *Wang J., Angnes L., Liang C., Evans O.* Electrocatalysis and amperometric detection of organic peroxides at modified carbon-paste electrodes. *Talanta.* 1991 Vol. 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).
 21. *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. 624–628. <https://doi.org/10.1134/S0036024420040238>.
 22. *Rohring K., Harnisch F.* 3D-printed add-on allows using commercially available rotating disc electrodes in tilted position. *Electr. Comm.* 2025. Vol. 170. 107854. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2024.107854>.
 23. *Zimer A.M., Da Silva M.M., Eduardo G., Machado E.G., Varela H., Mascaro L.H., Pereira E.H.* Development of a versatile rotating ring-disc electrode for in situ pH measurements . *Analytica Chimica Acta.* 2015. Vol. 897(15). P. 17–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.09.047>.

SUMMARY

*Nataliia PANDIAK¹, Oksana HERTSYK², Myroslava KOVBUZ², Mykhailo YATSYSHYN²,
Myroslava TASHAK³, Hanna TKACHUK⁴*

APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHODS FOR STUDYING THE ACTIVITY OF ACYL PEROXIDES OF VARIOUS STRUCTURES

¹*Ukrainian National Forestry University,
Gen. Chuprynyk Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine*

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

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

⁴*Khmelnitskyi National University,
Instytutska St. 11, 29016 Khmelnitskyi, Ukraine*

The parameters of voltammetric reduction of acyl peroxides in benzene-methanol and dimethylformamide-aqueous solutions of tetraalkylammonium salts have been obtained using mercury drop and palladium electrodes.

The reduction currents of the acyl group on the Pd electrode, as well as on the PKE, are diffusion-controlled and described by the Ilkovich equation. As the concentration of the depolarizer and the rotation speed of the electrode increase up to 3100 rpm, the reduction currents increase proportionally.

It has been shown that the decisive factor determining the reactivity of these compounds is the nature of the peroxide bond and the overall molecular structure. It has been established that the z-wave observed during the polarographic analysis of diacyl groups corresponds to the reduction of carbon dioxide released during the electrolysis of the peroxide.

Based on a comprehensive study of the electroreduction of organic peroxides on the dropping mercury electrode (DME) and the palladium rotating disk electrode (Pd-RDE), the number of electrons involved in the reduction processes was established and the diffusion coefficients of the peroxides were determined.

The complications of the reduction of acyl peroxides on the Pd-RDE lead to a noticeable differentiation in the reduction of individual peroxides in their mixture. The use of the Pd-RDE in combination with regulation of the thermodynamic properties of the background solvent made it possible to selectively determine diacyl peroxides in binary mixtures with sufficiently high accuracy.

To establish the mechanism of formation and interaction of intermediates in the decomposition of peroxide molecules, both with the original peroxide molecules and with solvent molecules, and their deactivation, the rotating ring-disk electrode (RRDE) method was used.

Keywords: acyl peroxides, voltammetric reduction, reactivity, rotating ring-disk electrode.

Стаття надійшла: 21.05.2025.

Після доопрацювання: 25.06.2025.

Прийнята до друку: 26.09.2025.