

УДК 541.13

ДВУХСТАДИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕДОКС-РЕАКЦИИ ДИКАРБОЛИЛА ЖЕЛЕЗА НА ЭЛЕКТРОДЕ С МОНОСЛОЕМ БЕГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЕМИНА

© 2000 г. Л. А. Ханова

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 31.03.99 г.

Изучена редокс-реакция дикарболила железа C_2Fe^- из водных растворов на амальгмированном платиновом электроде с монослоем бегеновой кислоты, поверх которого адсорбирован гемин. Показано, что редокс-реакция C_2Fe^- протекает в две стадии. Сначала происходит электрохимическая реакция адсорбированного гемина, связанная с переносом электрона через монослой диэлектрика, за которой следует его химическая редокс-реакция с растворенным C_2Fe^- . Показано, что даже небольшая степень превращения адсорбированного гемина является достаточной для протекания редокс-реакции C_2Fe^- .

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании скорости переноса электрона через органические пленки алифатических соединений, адсорбированные на металлическом электроде, мы использовали большие гидрофобные молекулы: гемин и анион дикарболила железа C_2Fe^- [1–3]. Выяснилось, что эти вещества хорошо адсорбируются на органических пленках. Было показано, что перенос электрона от металла непосредственно к растворенной молекуле и обратно может быть не единственным путем редокс-реакции растворенной молекулы. Адсорбция гидрофобной молекулы на пленке алифатической кислоты может быть причиной альтернативного пути переноса электрона. При этом механизме вслед за скоростьюопределяющей катодной реакцией адсорбированного вещества происходит весьма быстрая химическая реакция адсорбированного продукта восстановления с растворенным веществом. В работе [1] были проведены теоретические оценки констант скоростей всех стадий реакции, которые подтвердили возможность данного механизма.

Как было показано в [1], хорошо адсорбирующийся на пленке стеариновой кислоты анион C_2Fe^- после восстановления частично десорбируется; катодные и анодные ветви $\lg I_m, E_m$ -зависимости для редокс-реакции адсорбированного C_2Fe^- не являются поэтому симметричными. Это несколько затруднило определение тока обмена. Тем не менее экспериментально найденный эффективный ток обмена для непрямого восстанов-

ления оказался заметно больше предельного тока диффузии, что и придало квазиобратимый характер стационарному процессу.

В работе [2] были исследованы электрохимические реакции гемина на электроде, покрытом монослоем бегеновой кислоты. В этой работе было показано, что в определенных условиях гемин способен очень прочно адсорбироваться на пленке бегеновой кислоты. Эта прочная адсорбция позволяет перенести электрод в раствор, не содержащий гемина, и достаточно долго работать без изменения количества адсорбированного на пленке вещества. Поляризационные кривые адсорбированного гемина имеют хорошо выраженный равновесный участок с последующим переходом к примерно симметричным катодной и анодной ветвям тафелевского типа при хорошо определяемом токе обмена (10^{-3} – $10^{-3.5}$ А/см²). В данной работе прочная адсорбция гемина на бегеновой кислоте использована для получения прямого экспериментального доказательства возможности двухстадийного протекания процесса восстановления растворенного вещества, например C_2Fe^- , о котором говорилось выше.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочим электродом служил амальгмированный платиновый электрод (АПЭ) с поверхностью $S = 1.78$ см² или 0.48 см², противоэлектродом – платиновая проволока, электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (все потенциалы в дальнейшем приведены относительно этого

Потенциалы редокс-реакций реагирующих компонентов

Состав раствора	Концентрация CsCb ₂ Fe, М	Потенциалы редокс-реакции CsCb ₂ Fe						Потенциалы редокс-реакции гемина
		АПЭ			АПЭ/БК + Γ _{адс}			АПЭ/БК + Γ _{адс}
		-E _к , В	-E _а , В	-E _{ср} , В	-E _к , В	-E _а , В	-E _{ср} , В	-E _{ср} , В
Фосфатный буфер, рН 9.3	1.38 × 10 ⁻⁶	0.38	0.32	0.35	0.35	0.32	0.34	0.35
0.2 М NaF, рН 7.7	1.5 × 10 ⁻³	0.30	0.23	0.27	0.30	0.23	0.27	0.24
0.1 М КОН, рН 13	1.25 × 10 ⁻⁶	0.38	-	-	0.35	-	-	0.55

электрода сравнения). Снимали медленные вольт-амперные кривые со скоростью развертки потенциала $v = 0.01-0.1$ В/с и быстрые ($v = 1-50$ В/с). Измерения выполнены с помощью потенциостата PAR-176, программного устройства ПР-8, самописца ПДА-1, осциллографа С8-17.

В качестве барьера для переноса электрона использовали пленку бегеновой кислоты (БК) – CH₃(CH₂)₂₀COOH. Методика получения таких пленок описана в [1-3]. При формировании пленки контролировали емкость электрода. Величина снижения емкости после нанесения БК служила ее характеристикой. Толщина пленки, рассчитанная из величины емкости и диэлектрической постоянной углеводородной прокладки, равной двум, составляет 2.7 нм [3].

В работе использовали водные растворы цезиевой соли дикарболила железа – CsCb₂Fe. Дикарболил железа плохо растворяется в воде и поэтому способен к образованию ассоциатов, включающих большой гидрофобный анион Cb₂Fe⁻. Повидимому, это обстоятельство приводит к тому, что в зависимости от концентрации Cb₂Fe⁻ в растворе несколько меняется потенциал его редокс-реакции. Для характеристики рабочих растворов Cb₂Fe⁻ перед каждым опытом снимали вольт-амперные кривые на АПЭ. Эти данные приведены в таблице.

Для получения монослоя гемина, адсорбированного на пленке БК (в дальнейшем обозначен Γ_{адс}), использовали его растворы в 0.2 М NaF (рН 7.7), фосфатном буфере (рН 9.3) и 0.1 М КОН (рН ~ 13). Растворы этих составов были выбраны из следующих соображений. По данным [4], при рН 9 Fe³⁺-гемин существует преимущественно в виде мономера, а Fe²⁺-гемин – в виде димера. В щелочных растворах гемин в обоих состояниях окисления существует в виде димера. Однако на пленке БК во всех случаях гемин адсорбируется в виде мономера [2] (адсорбцию проводили при стационарном потенциале). По данным [2], в фосфатных растворах при концентрации $c > 10^{-5}$ М

гемин в растворе существует в виде двух электрохимически активных форм; обе эти формы адсорбируются на пленке БК. В данной работе мы использовали низкие концентрации гемина в фосфате ($c = (1.1-1.5) \times 10^{-6}$ М); в этих условиях наблюдается только одна электрохимически активная форма; таким образом, во всех случаях из растворов NaF (рН 7.7), фосфата (рН 9.3), щелочи (рН ~ 13) на поверхности БК адсорбируется только мономерная форма гемина, характеризующаяся наклоном $dE/dpH \approx 0.06$ В.

Равновесный потенциал Cb₂Fe⁻ от рН раствора не зависит, но, как было отмечено выше, потенциал редокс-реакции несколько меняется в зависимости от концентрации дикарболила в растворе. Меняя рН раствора и концентрацию растворенного Cb₂Fe⁻, можно сблизить или значительно развести равновесные потенциалы реагирующих веществ (таблица).

Порядок проведения эксперимента был следующим. На АПЭ наносили пленку БК и оценивали ее толщину по величине емкости, как описано в [1-3]. Затем электрод помещали в раствор гемина (концентрация 1.5×10^{-6} М), и после адсорбции гемина поверх монослоя БК электрод обмывали дважды перегнанной водой. Далее электрод помещали в соответствующий фоновый раствор (0.2 М NaF, рН 7.7; фосфатный буфер, рН 9.3; 0.1 М КОН, рН ~ 13). В этом растворе снимали вольт-амперные кривые, характеризующие гемин, адсорбированный на БК. По количеству электричества, идущего на одноэлектронное восстановление адсорбированного гемина, рассчитывали количество адсорбированных молекул. Более подробно поведение адсорбированного на БК гемина описано в [2].

На этом заканчивалась подготовка рабочего электрода (АПЭ/БК + Γ_{адс}); электрод помещали в раствор Cb₂Fe⁻ и снимали вольт-амперные кривые.

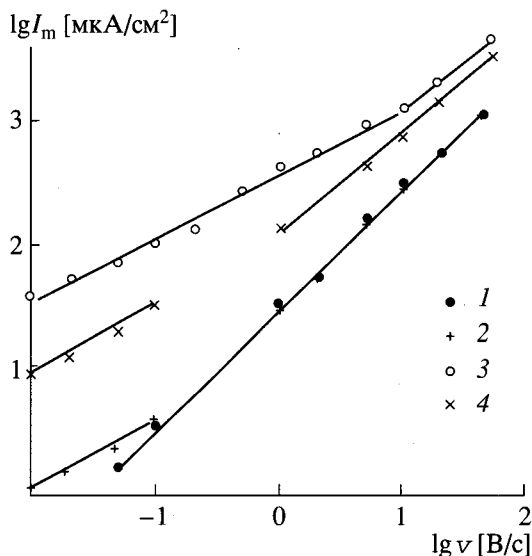


Рис. 1. Зависимость $\lg I_m$ от $\lg v$ в системах АПЭ/БК + $\Gamma_{\text{адс}}$ (1–3) и АПЭ/БК (4): 1, 2 – фосфатный буфер, pH 9.3; 3, 4 – 0.2 М NaF, pH 7.7. Концентрация $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$ в растворе, М: 1 – 0, 2 – 1.38×10^{-6} , 3 – 1.5×10^{-3} , 4 – 5×10^{-4} , на рисунке нанесены только катодные токи, анодные токи с ними практически совпадают.

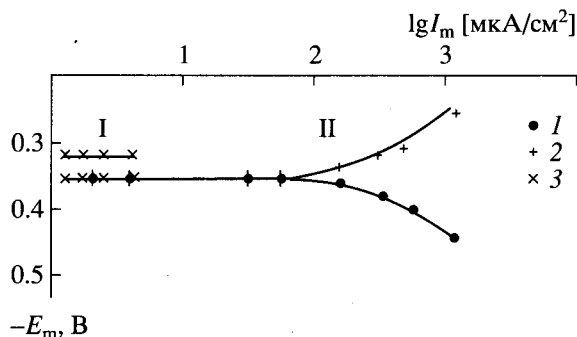


Рис. 2. Зависимость $\lg I_m$ от E_m в системе АПЭ/БК + $\Gamma_{\text{адс}}$, фосфатный буфер, pH 9.3, концентрация $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$ в растворе 1.38×10^{-6} М: 1, 2 – токи адсорбированного гемина, 3 – токи растворенного $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$; нижние кривые – катодные, верхние – анодные; I – диффузионная область, II – адсорбционная область.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–4 представлены типичные $\lg I_m$, $\lg v$ -, $\lg I_m$, E_m -зависимости, полученные для редокс-реакции $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$ на АПЭ с монослойной пленкой БК и адсорбированным поверх нее монослоем гемина (I_m – плотность тока в максимуме вольт-амперной кривой, мкА/см²; E_m – потенциал максимума, В; v – скорость развертки потенциала, В/с). Была проведена серия опытов в растворах $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$ раз-

личной концентрации и с разным составом электролита. На рис. 1 кривая I получена на электроде АПЭ/(БК + $\Gamma_{\text{адс}}$) в растворе фосфата в отсутствие в растворе как гемина, так и $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$. Как видно из рисунка, $\lg I_m$, $\lg v$ -зависимость представляет собой прямую с наклоном, равным 1, до самых низких скоростей развертки потенциала. Гемин на пленке БК адсорбирован прочно и не теряется при переносе электрода из одного раствора в другой. Потенциал редокс-реакции адсорбированного гемина имеет при этом обычную зависимость от pH ($\partial E/\partial \text{pH}$) = 0.06 В. Количество электричества, идущее на восстановление адсорбированного гемина, составляет ~6 мкКл/см², что соответствует монослою плоско адсорбированных молекул гемина при их одноэлектронном восстановлении.

Кривая 2 рис. 1 получена при низкой концентрации $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$ в растворе ($c = 1.38 \times 10^{-6}$ М). Участок кривой, относящийся к $v = 0.01$ –0.1 В/с, является типичным для реакций, контролируемых диффузией вещества из раствора. Зависимость $\lg I_m$ от $\lg v$ имеет наклон, равный 0.5, а стандартный равновесный потенциал (определенный как среднее из потенциалов катодного и анодного максимумов) $E_p = -0.34$ В; последний остается постоянным в этой области скоростей развертки (рис. 2, область I). Этот потенциал близок к стандартному равновесному потенциалу адсорбированного гемина (–0.35 В, потенциалы анодного и катодного максимумов одинаковы). Поэтому обмен электронов между геминном и $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$ происходит практически при равновесных условиях. Разница между катодным и анодным максимумами составляет ~0.03 В вместо 0.06 В, типичных для квазиобратимой реакции при диффузионном контроле (такая разница наблюдалась при определении E_p на АПЭ: $E_k = -0.38$ В, $E_a = -0.32$ В, таблица). Это может быть связано с небольшим сдвигом потенциалов пиков из-за наложения друг на друга адсорбционных и несколько больших, но близких по порядку диффузионных токов в перекрывающейся области потенциалов.

При $v > 1$ В/с (рис. 1) кривая восстановления $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$ приобретает наклон, равный единице, характерный для реакции адсорбированного вещества; она “сливается” с кривой восстановления адсорбированного гемина, т.е. токи в отсутствие и в присутствии $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$ практически совпадают. Зависимость $\lg I_m$ от E_m в области больших скоростей развертки потенциала (рис. 2, область II) представляет собой две практически симметричные ветви, что характерно для кинетики реакции адсорбированного гемина [2]. В то же время, как было показано нами ранее [1], при восстановлении $\text{Cб}_2\text{Fe}^-$ на электроде АПЭ/БК в отсутствие адсорбированного гемина $\lg I_m$, E_m -зависимость

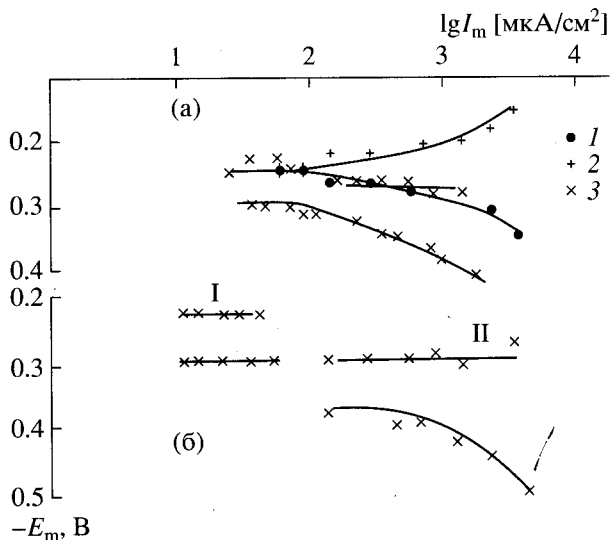


Рис. 3. Зависимость $\lg I_m$ от E_m : а – в системе АПЭ/БК + $\Gamma_{\text{адс}}$, 0.2 М NaF, pH 7.7, концентрация Cb_2Fe^- в растворе 1.5×10^{-3} М; б – в системе АПЭ/БК, 0.2 М NaF, pH 7.7, концентрация Cb_2Fe^- в растворе 5×10^{-4} М. Кривые 1, 2 – токи адсорбированного гемина, 3 – токи растворенного Cb_2Fe^- ; нижние кривые – катодные, верхние – анодные; I – диффузионная область, II – адсорбционная область.

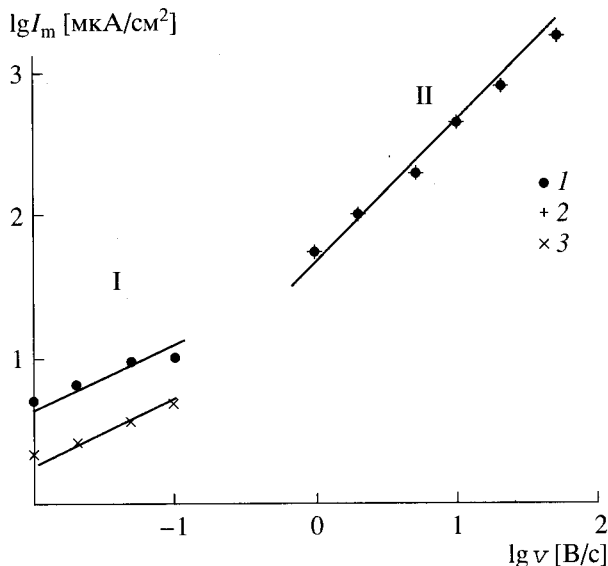


Рис. 4. Зависимость $\lg I_m$ от $\lg v$ в системе АПЭ/БК + $\Gamma_{\text{адс}}$, 0.1 М KOH, pH ~ 13.0: 1, 2 – токи адсорбированного гемина, 3 – токи растворенного Cb_2Fe^- (2×10^{-6} М); I – диффузионная область, II – адсорбционная область.

имеет несимметричный характер. Таким образом, в присутствии адсорбированного гемина кинетика реакций Cb_2Fe^- качественно отличается от кинетики в отсутствие $\Gamma_{\text{адс}}$ и вместе с тем количественно совпадает с кинетикой реакции адсорбированного гемина. Отсюда можно заключить, что при больших скоростях развертки определяющим является процесс восстановления – окисления адсорбированного гемина. Это понятно, поскольку при таких скоростях диффузионный поток оказывается меньше токов реакции адсорбированного гемина, и наблюдать удается только эту реакцию.

Увеличение концентрации Cb_2Fe^- (рис. 1, кривая 3) приводит, как и следовало ожидать, к расширению области, где реакция протекает с диффузионными ограничениями (наклон $\partial \lg I_m / \lg v$ равен 0.5); наклон приближается к единице только при $v \geq 10$ В/с. Наблюдаемые токи при всех скоростях развертки потенциала ($v = 0.01$ – 50 В/с) значительно превышают токи адсорбированного гемина (кривые 1 и 3 рис. 1). Отметим, что в данном опыте pH раствора был ниже, что позволило сближить E_p гемина и растворенного Cb_2Fe^- .

На рис. 3а приведены $\lg I_m, E_m$ -зависимости для адсорбированного гемина (кривые 1, 2) и для Cb_2Fe^- , восстанавливающегося на АПЭ/БК + $\Gamma_{\text{адс}}$ (кривая 3). Для сравнения на рис. 1 (кривая 4) и 3б

приведены $\lg I_m, \lg v$ - и $\lg I_m, E_m$ -зависимости, полученные для Cb_2Fe^- на электроде АПЭ/БК. В последнем случае реакция протекает через Cb_2Fe^- , адсорбированный на пленке БК. Более подробно эта реакция была рассмотрена ранее для электрода с пленкой стеариновой кислоты [1]. На рис. 3б область I соответствует диффузионной кинетике, II – кинетике реакции адсорбированного вещества. В диффузионной области $E_p = -0.27$ В, разность потенциалов максимумов составляет ~0.06 В, и картина в целом соответствует наблюдавшейся на АПЭ (таблица). При переходе в область адсорбированного Cb_2Fe^- меняется редокс-потенциал, определенный как средняя величина между катодным и анодным максимумами ($E_k = -0.39$ В и $E_a = -0.3$ В). Это связано, по-видимому, с тем, что при больших концентрациях Cb_2Fe^- возможно образование ассоциатов, и при этом потенциал его редокс-реакции смещается к менее отрицательным значениям; адсорбируется же Cb_2Fe^- в виде мономера, что приводит к смещению редокс-потенциала к отрицательным значениям. Благодаря этому редокс-потенциал адсорбированного Cb_2Fe^- всегда имеет значение $E_p = -0.35$ В, тогда как потенциал редокс-реакции растворенного Cb_2Fe^- зависит от его концентрации в растворе [1, 3]. Область II на

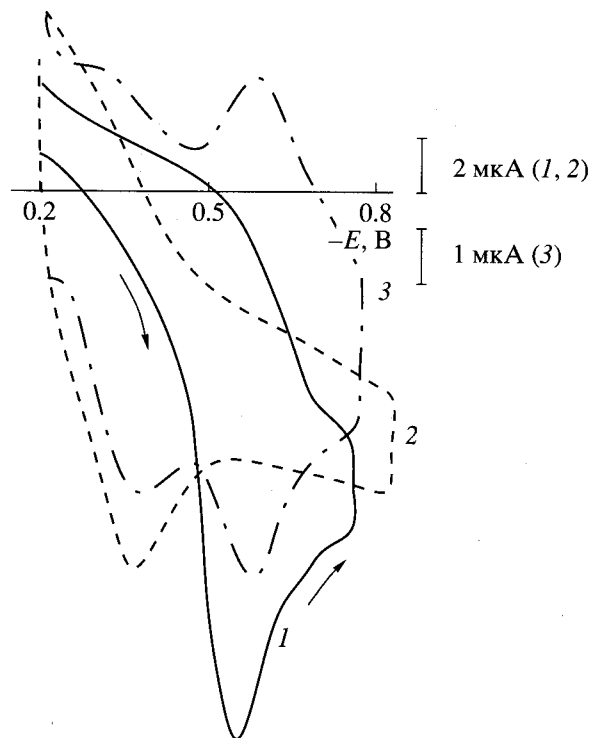


Рис. 5. Вольт-амперные кривые ($v=0.1$ В/с), полученные в 0.1 М КОН на электроде с поверхностью 1.78 см 2 : 1, 3 – АПЭ/БК + $\Gamma_{\text{адс}}$; 2 – АПЭ/БК; 2, 3 – в присутствии Cb_2Fe^- (2×10^{-6} М).

рис. 3б имеет несимметричный характер, о котором говорилось выше.

Кинетика редокс-реакции Cb_2Fe^- в присутствии адсорбированного на электроде гемина носит квазиобратимый диффузионный характер только при сравнительно низких скоростях развертки (рис. 3а, начальный участок кривой 3). При этом значение $E_{\text{ср}} = -0.27$ В для Cb_2Fe^- , восстанавливающегося на АПЭ/БК, сохраняется и для Cb_2Fe^- , восстанавливающегося в присутствии адсорбированного гемина. При больших скоростях развертки диффузионный режим сохраняется (рис. 1, кривая 3), но обратимость процесса теряется: катодная и анодная ветви расходятся, потенциал начинает заметно зависеть от тока (рис. 3а, кривая 3). Таким образом, здесь мы переходим в область смешанной кинетики, когда суммарный ток определяется диффузией, а потенциал электрода – диффузией и собственно кинетикой электродной реакции. Кривая 3 рис. 3а резко расходится с кривыми 1, 2, и, следовательно, скоростью определяющей стадией не является редокс-реакция гемина. Вместе с тем кинетические кривые Cb_2Fe^- на электроде АПЭ/БК + $\Gamma_{\text{адс}}$ в области смешанной кинетики (рис. 3а, кривые 3) близки по характеру к кинетическим кривым адсорбированного Cb_2Fe^-

(рис. 3б). Это является серьезным аргументом в пользу того, что при высокой концентрации Cb_2Fe^- он адсорбируется поверх гемина, и передача электрона от и к растворенному Cb_2Fe^- происходит непосредственно от адсорбированного дикарбогила, который, в свою очередь, обменивается электронами с адсорбированным гемом. Неполное количественное соответствие кривых 3 рис. 3а и кривых на рис. 3б неудивительно, поскольку кинетические параметры для дикарбогила, адсорбированного поверх гемина и непосредственно на БК, могут несколько отличаться.

Все обсуждавшиеся выше данные относились к растворам, в которых редокс-потенциалы гемина и Cb_2Fe^- были сравнительно близки. Благодаря этому на потенциодинамических кривых Cb_2Fe^- наблюдался только один максимум, иногда слегка искаженный влиянием токов гемина. Для того, чтобы провести раздельное изучение этих двух реакций, мы воспользовались тем обстоятельством, что равновесный потенциал гемина существенно зависит от рН с наклоном $\partial E/\partial \text{pH} = 0.06$ В, тогда как для Cb_2Fe^- такая зависимость отсутствует. В частности, в сильно щелочном (рН ~ 13) растворе разность потенциалов гемина и Cb_2Fe^- достигает 0.20 В.

На рис. 4 кривые 1 и 2 представляют собой $\lg I_m, \lg v$ -зависимости для реакции гемина, адсорбированного на БК в щелочном растворе (гемин в растворе отсутствует). Как видно из этого рисунка, наблюдается диффузионный участок (кривая 1), связанный, вероятно, с диффузией растворенного кислорода к электроду (других редокс-активных компонентов в растворе нет). Несмотря на то, что раствор был предварительно продут аргоном, остаточной концентрации кислорода в растворе ($\sim 10^6$ М) оказалось достаточно, чтобы обеспечить химическое окисление адсорбированного гемина. Фактически мы имеем дело с двухстадийным восстановлением O_2 , аналогичным тому, которое рассматривалось выше для восстановления Cb_2Fe^- : сначала через пленку восстанавливается адсорбированный гемин, а затем путем химической реакции с ним восстанавливается растворенный кислород. При этом восстановление кислорода, как это видно из рис. 5 (кривая 1), оказывается сильно сдвинутым в область отрицательных потенциалов (-0.55 В вместо -0.1 В на ртути при данном рН [5]). Последнее показывает, что кислород восстанавливается не непосредственно, а только через адсорбированный гемин. Отсутствие анодного максимума обусловлено тем, что на электроде из-за реакции с кислородом нет восстановленного гемина. В то же время вероятный продукт восстановления кислорода, т.е. H_2O_2 , окисляется при этом рН при

потенциале положительнее -0.13 В [5]; поэтому окисление пероксида водорода (по аналогичному механизму, т.е. через реакцию с окисленным геминном) на данных вольт-амперных кривых не проявляется.

На вольт-амперной кривой рис. 5 (кривая 1) хорошо проявляется только катодная реакция в отличие от фосфатных растворов, где наблюдается и анодная реакция. Возможно, это связано с участием фосфата в качестве лиганда железа и как следствие меньшей доступностью железа для кислорода. При увеличении скорости развертки потенциала ($v > 1$ В/с) влияние диффузии растворенного кислорода становится пренебрежимо малым, вольт-амперные кривые приобретают нормальную форму с равными по высоте катодным и анодным максимумами, и наблюдается $\lg I_m, \lg v$ -зависимость с наклоном 1, типичным для реакции адсорбированного вещества (рис. 4, кривая 2).

Аналогичным образом ведет себя Cb_2Fe^- в щелочном растворе на электроде АПЭ/БК, т.е. в отсутствие гемина (рис. 5, кривая 2): наблюдается только катодный максимум, а анодный отсутствует, вероятно, из-за окисления восстановленного дикарболила растворенным кислородом. Надо отметить, что в щелочном растворе происходят, по-видимому, какие-то изменения молекулы Cb_2Fe^- , поскольку цвет раствора меняется от оранжевого к желтому. Равновесный потенциал при этом, однако, не меняется.

Характерная вольт-амперная кривая Cb_2Fe^- , полученная на АПЭ/БК + $\Gamma_{\text{адс}}$, представлена на рис. 5 (кривая 3). На этой кривой мы наблюдаем два катодных максимума: один $E_k = -0.55$ В характерен для реакции восстановления адсорбированного гемина, другой $E_k = -0.35$ В характерен для Cb_2Fe^- (таблица). При этом проявляется и анодный максимум гемина почти нормальной высоты: по-видимому, диффундирующий к электроду кислород почти полностью расходуется на окисление восстановленного дикарболила; соответственно анодный максимум для Cb_2Fe^- выродился в небольшую площадку.

На рис. 4 кривая 3 представляет собой $\lg I_m, \lg v$ -зависимость для токов восстановления Cb_2Fe^- в диффузионной области ($v = 0.01-0.1$ В/с). При $v \geq 1$ В/с $\lg I_m, \lg v$ -зависимость в присутствии Cb_2Fe^- совпадает с таковой для реакции адсорбированного гемина; на вольт-амперной кривой в этих условиях наблюдается только один максимум, соответствующий реакции гемина. Следовательно, существенной адсорбции Cb_2Fe^- на этом электроде нет (аналогичная ситуация на-

блюдалась при близкой концентрации Cb_2Fe^- и при рН 9.3). Тем самым исключается возможность переноса электрона через адсорбированный дикарболил. Остается предположить, что небольшая доля адсорбированного гемина, находящегося в восстановленном состоянии при потенциале реакции дикарболила, т.е. на 0.20 В положительней E_p гемина, достаточна для восстановления растворенного Cb_2Fe^- .

Это утверждение не противоречит термодинамике. Когда электроду навязан потенциал на 0.20 В положительнее стандартного потенциала адсорбированного гемина, на нем может находиться и восстановленный гемин в концентрации, соответствующей данному потенциалу. Поскольку токи в интересующей нас области (< 1 мкА/см²) на несколько порядков меньше тока обмена реакции адсорбированного гемина (10^3 мкА/см² [2]), можно считать, что равновесие электронного обмена гемина с электродом не нарушается, и тогда доля гемина в восстановленной форме может быть подсчитана по уравнению Нернста. Соответствующая величина равна $10^{-3.3}$. Поскольку на восстановление монослоя адсорбированного гемина затрачивается ~ 6 мкКл/см², то доля $10^{-3.3}$ соответствует покрытию $\sim 10^{-2.5}$ мкКл/см². При концентрации Cb_2Fe^- в растворе 10^{-6} М количество реагента в слое раствора, прилегающем к электроду, точнее в слое толщиной примерно 0.5 нм, в котором может происходить электронный перенос, составляет в электрических единицах около $10^{-5.3}$ мкКл/см² (эта величина является, скорее, верхним пределом, поскольку истинная концентрация аниона Cb_2Fe^- вблизи отрицательно заряженной поверхности должна быть ниже). Таким образом, концентрация адсорбированного на электроде восстановленного гемина оказывается, даже при малой степени его восстановления, более чем на два порядка выше, чем для растворенного Cb_2Fe^- ; это и обеспечивает достаточную скорость восстановления последнего при его собственном равновесном потенциале.

Таким образом, в данной работе экспериментально обоснован механизм двухстадийного протекания редокс-реакции растворенного вещества на электроде, покрытом диэлектрической прослойкой. Он заключается в том, что вслед за скоростьюопределяющей электродной реакцией адсорбированного вещества (например, гемина), сопровождающейся туннелированием электрона через пленку, происходит быстрая химическая реакция адсорбированного продукта электрохимического превращения с растворенным реагентом (например, Cb_2Fe^-). Показано, что даже при небольшой степени превращения адсорбированного монослоя реагента ($\sim 10^{-3}$) реакция раство-

ренного вещества может идти со значительной скоростью вблизи своего собственного равновесного потенциала. Описанный механизм представляется существенным для гидрофобных реагентов, способных адсорбироваться поверх органической пленки.

Автор выражает благодарность Л.И. Кришталику и М.Р. Тарасевичу за полезное обсуждение данной статьи. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 98-03-32024а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханова Л.А., Кришталик Л.И. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 5.
2. Ханова Л.А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 618.
3. Ханова Л.А., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. 1995. Т. 31. С. 212.
4. Ksenzhek O.S., Petrova S.A. // Bioelectrochem. Bioenerg. 1978. V. 5. P. 661.
5. Багоцкий В.С., Яблокова И.Е. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. С. 1663.