

нятым заметное различие в катодном и анодном выходе по току для индия и олова.

Чтобы выяснить влияние концентрации электроmotorного вещества в приэлектродных зонах, был проведен электролиз в ячейке, исключаяющей его накопление над анодным металлом. Анодный металл располагали сверху над расплавом, отделяя его от последнего с помощью диафрагмы, проницаемой для ионов металлов и непроницаемой для

Таблица 2  
Выход по току индия в трехслойной ячейке

Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Сила тока, А	Выход по току, %	
		Катодный	Анодный
0,14	0,15	99,23	99,84
0,48	0,50	99,21	99,91
0,77	0,80	99,38	99,90
0,96	1,00	99,04	99,99

металла. Катодный металл находился под слоем расплава. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что в случае применения трехслойной ячейки разность между катодным и анодным выходом по току значительно уменьшается.

Полученные результаты представляют интерес для технического электролиза при определении оптимальных условий процесса и выборе конструкции электролизной ванны.

1. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов.— М.: Металлургия, 1978.— 248 с.
2. Усов П. М., Осадчук Л. А., Зварыгина Е. И. Термодинамика образования хлоридов таллия и индия в расплавленной эвтектике LiCl—KCl.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев: Наук. думка, 1969, ч. 1, с. 125—131.
3. Анодное растворение индия в хлоридных расплавах / Е. П. Александров, В. Д. Васин, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин.— Журн. прикл. химии, 1976, 49, № 3, с. 670—671.
4. Технический электролиз расплавленной смеси PbCl<sub>2</sub>—ZnCl<sub>2</sub>—KCl с применением жидкого свинцово-висмутного анода / Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник и др.— Хим. технология, 1977, № 5, с. 17—19.
5. Укше Е. А., Букун Н. Г. Растворение металлов в расплавленных галогенидах.— Успехи химии, 1961, вып. 2, с. 243—273.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
7 июня 1982 г.

УДК 541.143:535.379:547

## ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

Е. П. Ковальчук, Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, И. Н. Крупак

Изучение процессов излучения промежуточными продуктами электродных реакций — электрохемилюминесценции (ЭХЛ) представляет большой интерес, поскольку позволяет получать дополнительную информацию об элементарных актах переноса электрона. Эмитером ЭХЛ, как правило, являются возбужденные продукты в синглетном состоянии, образующиеся в результате взаимодействия ион-радикалов [1]. Условием возбуждения ЭХЛ является применение молекул органических соедине-

ний с длинной цепью сопряжения, например рубрена [2], фенантрена [3] и др., а также импульсного режима электролиза, электродов из благородных металлов и апротонных растворителей [1].

Нами было установлено, что излучение имеет место при электролизе солей диазония в условиях катодной поляризации электродов из Cu, Fe, Mo, Pt, In, Al в ацетоне. Использовали специально сконструированную установку, работающую в режиме счета фотонов. Основными ее узлами являются электрохимическая ячейка, блок питания ячейки,

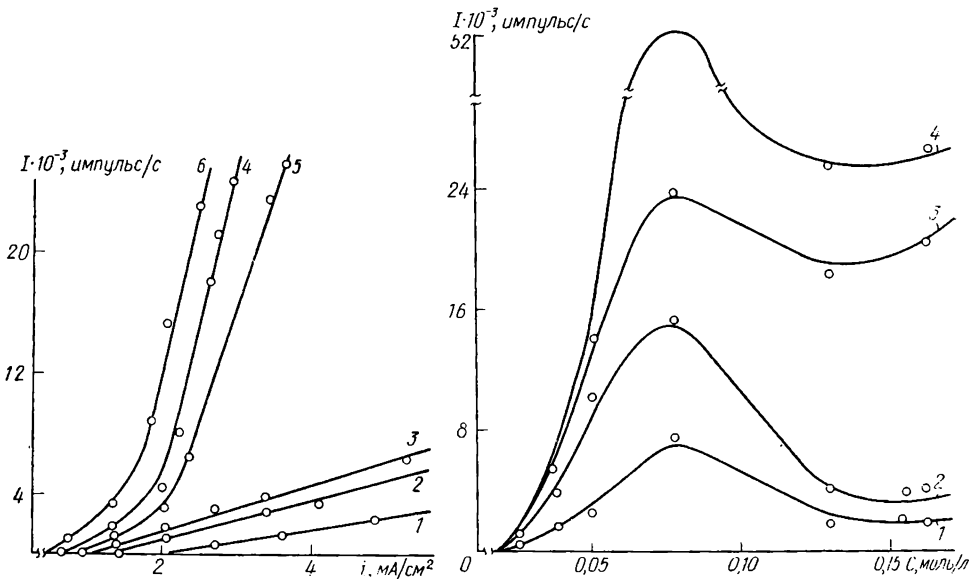
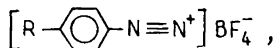


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности ЭХЛ от тока поляризации на медном катоде при различных исходных концентрациях тетрафторбората бензолдиазония: 1 — 0,025; 2 — 0,037; 3 — 0,051; 4 — 0,128; 5 — 0,162; 6 — 0,077 М.

Рис. 2. Зависимость интенсивности ЭХЛ от концентрации соли тетрафторбората бензолдиазония при различных плотностях поляризующего тока: 1 — 2,0; 2 — 3,0; 3 — 4,0; 4 — 6,0 мА/см<sup>2</sup>.

приемник излучения, усилитель и регистратор. Ячейка представляет собой тефлоновый блок из двух секций, разделенных стеклянным пористым фильтром. Анод — платиновая пластинка площадью 2 см<sup>2</sup> — расположен по отношению к катоду под углом 90°. Катод съемного типа такой же площади прессовывался в тефлоновую обойму. Генерируемый в катодном пространстве свет через оптическое окно из кварцевой фокусирующей линзы попадал на вход фотоумножителя ФЭУ-79. Электрический сигнал усиливался усилителем и затем регистрировался самопишущим потенциометром КСП-4. Питание ячейки осуществлялось от потенциостата П-5848. Соли диазония общей формулы



где  $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{NO}_2, \text{F}_4\text{B-N}_2^+ - \text{C}_6\text{H}_4$ , синтезировали из соответствующих ароматических аминов и очищали согласно методике, описанной в [4]. Ацетон использовали марки «х. ч.». На протяжении опыта через ячейку барботировали аргон для создания инертной атмосферы и для перемешивания раствора. Все опыты проводили при температуре 20°.

Поляризационные измерения ацетонового раствора тетрафторбората бензолдиазония на медном катоде показали, что восстановление начинается при потенциалах от —0,6 до —0,8 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. При плотности тока  $i$ , соответствующей

этой области потенциалов, начинается возбуждение ЭХЛ. Зависимость изменения интенсивности интегрального свечения от плотности поляризующего тока показана на рис. 1. Для всех концентраций соли диазония имеет место возрастание интенсивности свечения с ростом плотности тока. При этом плотность тока особенно сильно влияет на интенсивность ЭХЛ в случае более высоких концентраций. Более наглядно изменение интенсивности ЭХЛ в зависимости от концентрации соли диазония представлено на рис. 2. Для всех плотностей поляризующего тока имеет место оптимальная концентрация соли арилдиазония, при которой интенсивность свечения достигает своего максимального значения.

Свечение имеет место практически сразу после включения электрического тока и изменяется в зависимости от вре-

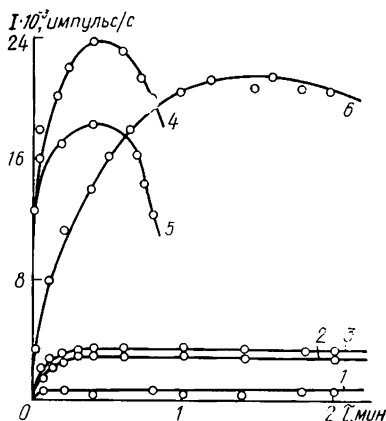
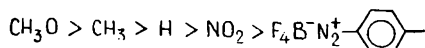


Рис. 3. Зависимость интенсивности ЭХЛ от времени при электролизе ацетоновых растворов тетрафторбората бензолдиазония различных концентраций: 1 — 0,025; 2 — 0,037; 3 — 0,051; 4 — 0,077; 5 — 0,128; 6 — 0,162 М.

мени. Характер изменения интенсивности свечения во времени зависит от общей интенсивности (рис. 3). В случае малых интенсивностей кривая выходит на плато, тогда как при большой интенсивности после 20 с начинается спад интенсивности. Такая зависимость, очевидно, обусловлена экранированием поверхности электрода продуктами электродной реакции, препятствующими реакции переноса электрона.

Нами изучалось также влияние природы материала электрода и заместителя в бензольном ядре в *n*-положении исходной соли арилдиазония на величину интегральной интенсивности ЭХЛ. Оказалось, что оба эти фактора существенным образом влияют на интенсивность свечения. Заместители в ароматическом ядре соли диазония по убыванию интенсивности свечения можно расположить в следующий ряд:



Наибольшая интенсивность свечения наблюдается на медном катоде. Другие исследуемые металлы в качестве катода можно расположить в ряд  $\text{Mo} > \text{Pt} > \text{Fe} > \text{In} > \text{Al}$ .

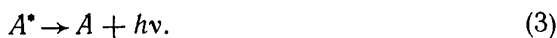
На основании полученных экспериментальных данных можно сделать предположительное заключение о механизме свечения в данной системе. При катодной поляризации электрода диазониевый катион восстанавливается по одноэлектронному механизму с образованием соответствующего радикала. Возникающий таким образом радикал быстро диспропорционирует с выделением свободного азота:



Образующиеся на электроде радикалы вступают во вторичные реакции рекомбинации, вероятность которых наиболее высокая на поверхности электрода, где концентрация радикалов наивысшая:



Конечные продукты в синглетном состоянии могут отдавать свой избыток энергии в виде кванта света



На такой механизм свечения указывают обнаруженные на поверхности электрода дифенил и продукты поликонденсации. Если реакция (2) подавляется, то происходит и тушение ЭХЛ. Так, при введении в реакционную смесь воды, когда преимущественно образовывается фенол, интенсивность ЭХЛ резко падает и практически исчезает при 10 % воды в смеси. Наличие же оптимальной концентрации исходной соли диазония, равной 0,08 М, может объясняться увеличением оптической плотности раствора и коэффициента экстинкции при концентрации, превышающей оптимальную.

Таким образом, нами обнаружена возможность возбуждения ЭХЛ восстановлением соли арилдиазония по одноэлектронному механизму при поляризации электрода постоянным током. Механизм свечения в данной системе коренным образом отличается от известных методов генерирования ЭХЛ.

1. Бых А. И., Васильев Р. Ф., Рожицкий Н. Н. Электрохемилюминесценция растворов органических соединений.— В кн.: Радиационная химия. Фотохимия. М.: ВИНТИ, 1979, т. 2, с. 135 (Итоги науки и техники).
2. Csaba P. Keszthelyi, Allen J. Bard. Electrogenenerated chemiluminescence. XIX. Preparation and chemiluminescence of 5,12-dibromo-5,12-dihydro-5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene.— J. Org. Chem., 1974, 39, N 19, p. 2936—2937.
3. Periasamy P., Santhanam K. S. V. Electrochemiluminescence of phenanthrene- $d_{10}$ : A possible case of efficient triplet-triplet annihilation.— Can. J. Chem., 1975, vol. 53, p. 76—78.
4. Ганущак Н. И. Исследование каталитического взаимодействия 1,3-диенов с ароматическими солями диазония и превращение продуктов реакции: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Л., 1973.— 52 с.

Львовский  
государственный университет

Поступила  
10 мая 1982 г.

УДК 615.281.012.543

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ТИАДИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОГРУППУ

В. А. Шаповалов, Ж. П. Булада, П. А. Безуглый, В. П. Черных, В. Д. Безуглый

Нами было изучено полярографическое восстановление алкил-(арил)-амидов 2-амино-1,3,4-тиадиазолил-5-сульфонилоксаминовой кислоты и установлено, что на электрохимическое поведение этих соединений заметно влияет природа фрагмента, связанного с сульфамидной группой [1]. Оказалось также, что  $E_{1/2}$  некоторых из рассмотренных веществ имеют удовлетворительную взаимосвязь с их активностью (сахароснижающей).

С целью установления общих закономерностей электрохимического восстановления сульфамидов 1,3,4-тиадиазольного ряда и выяснения связи их электроноакцепторной способности с биологическим действием нами исследован широкий набор этих соединений, синтезированный впервые и представляющий собой сложные полифункциональные производные 1,3,4-тиадиазола. Методика полярографических измерений описана в [1]. Число электронов оценивали (методом стандартного раствора) по соединениям, изученным ранее [1]. Чистоту и индивидуальность исследованных соединений проверяли по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии.

В таблице приведены  $E_{1/2}$  изученных соединений в ДМФА. Видно что для соединений с одной сульфогруппой (соединения 1—6, 42—51, 53, 54, 57—59, 61, 62, 64—66 и 68) без  $\text{NO}_2$  или подвижного атома галоида характерно появление только трех волн восстановления.