

Fe^{3+} (магн.)-1 и Fe^{3+} (магн.)-2 (табл. 2).

Для образца 13 наблюдается уменьшение каталитической активности ($t^{100}=160\text{ }^\circ\text{C}$). Структура также изменилась — присутствуют кластеры двух фаз: Fe^{3+} (магн.)-1 и Fe^{3+} (магн.)-2 (табл.2). Образец 16 также показал уменьшение каталитической активности ($t^{100}=147\text{ }^\circ\text{C}$) и по мессбауэровским данным отмечен только "парамагнитный" сигнал, который можно отнести к суперпарамагнитным кластерам гематита (табл. 2).

Таким образом, высокой каталитической активности Fe—Co—Cu оксидных образцов способствует формирование кластеров Fe^{3+} (магн.)-2 (самых малых по размеру кластеров гематита $H_{in}(27\text{ }^\circ\text{C})\sim 47.6\text{ T}$) без примеси "парамагнитной" и Fe^{3+} (магн.)-1 компонент.

РЕЗЮМЕ. Вивчено каталітичну активність систем у реакції окиснення CO та особливості структури Fe—Co—Cu оксидних систем. Методом мессбауєрівської спектроскопії показано, що для отримання високої каталітичної активності Fe—Co—Cu оксидних зразків сприятливо формування кластерів Fe^{3+} (магн.)-2 (самих малих за розміром кластерів гематиту $H_{in}(27\text{ }^\circ\text{C})\sim 47.6\text{ T}$) без домішки "парамагнітної" і Fe^{3+} (магн.)-1 компоненти.

SUMMARY. Catalytic activity of Fe—Co—oxide system in CO oxidation and its structural properties

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила 14.10.2003

УДК 541.13

Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, В.Я. Сметанецький

РОЗЧИНЕННЯ-ЙОНІЗАЦІЯ МІДІ В АЦЕТОНІТРИЛЬНИХ РОЗЧИНАХ ТЕТРАФТОРБОРАТУ ФЕНІЛДІАЗОНІО

Досліджено процеси, які відбуваються в ацетонітрильних розчинах тетрафторборату фенілдіазонію (ДАС) при їхньому контакті з металічною міддю. Встановлено, що каталітична активність щодо відновлення ДАС властива лужним металам, Mg, Zn, Fe та Cu. Вперше виявлено ефект розчинення-йонізації металів у результаті їхньої взаємодії з діазосіллю. На основі спектрального аналізу продуктів відновлення ДАС запропоновано механізм цього процесу.

Добре відомо, що металічна мідь та сполуки міді (I) характеризуються каталітичними властивостями щодо розкладу солей арендіазо-

are studied. It is shown by Mossbauer spectroscopy that the formation of clusters of Fe^{3+} (magn.)-2 phase with $H_{in}(27\text{ }^\circ\text{C})\sim 47.6\text{ T}$ without impurity of "para-magnetic" and Fe^{3+} (magn.)-1 components is favourable for increasing the activity of Fe—Co oxides.

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -К.: Наук. думка, 1977. -С. 360.
2. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. -М.: Химия, 1981. -С. 288.
3. Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Попов В.Н. // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 636.
4. Курина Л.П., Водянкин А.Ю. // Журн. прикл. химии. -1997. -**70**, № 8. -С. 1389.
5. Водянкин А.Ю., Галанов С.Н., Курина Л.Н. // Там же. -1995. -**68**, № 6. -С. 1021.
6. Субботин А.Н., Воробьева М.П., Гудков Б.С. и др. // Там же. -2002. -**75**, № 4. -С. 59.
7. Markiv V., Belyavina N. // Proc. 2nd Int. Sci. Conf. "Engineering and Functional Materials". -Lviv, 14–16 October, 1997. -P.260.
8. Яцимирский В.К., Иценко Е.В., Болдырева Н.А и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -**37**, № 5. -С. 310.
9. Яцимирский В.К., Иценко Е.В., Болдырева Н.А и др. // Вестн. Донец. ун-та. Сер. А. Естественные науки. -2001. -№ 1. -С. 217.
10. Яцимирский В.К., Иценко О.В., Гайдай С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 4. -С. 98.
11. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.

нию (ДАС) [1]. Однак досі механізм цієї реакції до кінця не з'ясований.

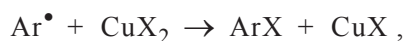
Хлорид та бромід міді (I) вперше викорис-

© Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, В.Я. Сметанецький, 2005

тав Зандмеєр для одержання галогенаренів [1]. Більшість дослідників дотримуються двостадійної схеми протікання даної реакції, запропонованої Кочі [2]. На першій стадії катіон арендіазонію відновлюється йонами міді (I):



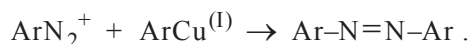
а на другій відбувається перенесення ліганду з утворенням продукту Зандмеєра:



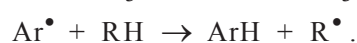
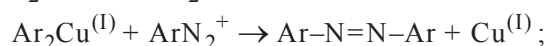
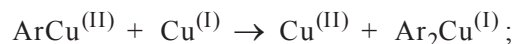
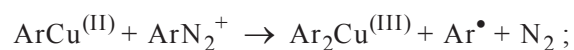
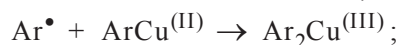
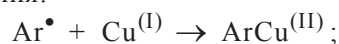
де $\text{X} = \text{Br}^-$ або Cl^- .

Для збільшення ефективності цієї реакції в реакційну суміш додають CuX_2 , який містить в координаційній сфері додатковий йон галогену, що сприяє протіканню другої стадії. Підтвердив можливість утворення радикальних інтермедіатів К. Галлі. Він припустив, що, якщо проміжним продуктом є вільнорадикальні частинки, а механізм реакції Зандмеєра вірно передається схемою Кочі, то конкуруючі реакції галогендедіазотування в присутності носіїв лігандів (CuCl_2 і CuBr_2) призводитимуть до утворення ArBr і ArCl у тому ж співвідношенні, яке відповідає відношенню взятих для реакції CuCl_2 і CuBr_2 , що й було підтверджено експериментально.

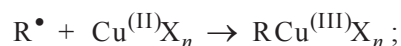
Відмінну реакційну схему запропонували Коен та Левін, які включили додаткову стадію утворення арилмідного інтермедіату [3]:



Ступінь окиснення міді в органометалічній сполуці може змінюватись в присутності окиснювачів і, зокрема, діазосолі, яка є ефективним окиснювачем [4]. Реакція відновлення *n*-нітробензендіазоній тетрафторбориду в присутності перхлорату тетраацетонітрил міді (I) $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}^+\text{ClO}_4^-$ у змішаному ацетон-водному розчиннику досліджена Коеном із співробітниками [5]. Основними продуктами каталітичного розкладу був 4,4'-динітроазобензен. При наявності в системі тетрагідрофурану чи йодистого метилу в продуктах розкладу було виявлено вуглеводні ArH і йодбензен. Детальна реакційна схема, яка добре узгоджується з експериментальними даними, містить наступні перетворення:



Одержані авторами дані чітко вказують на те, що арильні радикали при взаємодії з йонами міді утворюють мідь-органічні сполуки. Органічні радикали реагують з йонами перехідних металів у найнижчому ступені окиснення через стадію утворення органометалічних інтермедіатів. Наведена схема відображає той факт, що в результаті взаємодії органічних радикалів з йонами міді (II) можуть утворюватися металорганічні інтермедіати, в яких мідь має ступінь окиснення +3. Утворення сполук $\text{Cu}^{(III)}$ було виявлено також при взаємодії вільнорадикальних частинок із комплексними солями $\text{Cu}^{(II)}$ [6]:



Також відомо, що хлорбензен легко одержується з бензендіазоній хлориду в присутності порошкоподібної свіжоприготованої міді (реакція Гаттермана) [1]. Однак механізм цієї взаємодії вивчений недостатньо. Більше того, активність інших металів у подібних перетвореннях не досліджувалася взагалі. В той же час проведені нами попередні дослідження показали, що інші метали також активні щодо відновлення солей діазонію. Якісним індикатором активності металу може слугувати зміна кольору розчину ДАС в результаті його контакту з металевою фазою (таблиця). Оскільки початковий розчин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ має світло-жовте забарвлення, то можна стверджувати, що неактивними є лише металічні V, Pt, Au, Ag та In, про що свідчить незмінність забарвлення розчину. При залишенні їх на дві доби розчин змінив колір (на коричневий) лише у випадку срібла.

У зв'язку з цим метою даної роботи було детально дослідити процеси, які відбуваються в апротонних розчинах ДАС. Оскільки найактивнішим металом щодо розкладу ДАС є мідь, то власне вона використовувалася у більшій частині досліджень.

У роботі використовували реактиви марки х.ч. та ч.д.а. Тетрафторборат фенілдіазонію (ДАС)

Забарвлення 0.1 М ацетонітрильного розчину $C_6H_5N_2BF_4^*$ після контакту з металічними пластинками ($S=2\text{ см}^2$) протягом 4 год

Металічна фаза	Колір розчину	Металічна фаза	Колір розчину
Fe	Інтенсивний червоний	In	Світло-жовтий
V	Світло-жовтий	Ga	Зелений
Pd	Темно-жовтий	Mg	Оранжевий
Pt	Світло-жовтий	Al	Жовто-зелений
Ni	Рожевий	Na**	Темно-червоний
Ag	Світло-жовтий	Li**	Зелений
Au	Світло-жовтий	Ca	Червоний
Cr	Салатовий	Cu	Інтенсивний темно-червоний

* Забарвлення вихідного розчину — світло-жовте; ** інтенсивне виділення газу.

синтезували за відомою методикою [1]. Чистота міді становила 99.5 %. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду. ІЧ- та УФВ-спектри продуктів відновлення ДАС знімали з використанням спектрофотометрів Specord M-80 та Specord M-40 відповідно. Перед одержанням ІЧ-спектрів досліджувані речовини попередньо висушували протягом доби у вакуумній шафі при 30°C і тиску 0.01 атм.

З метою одержання кількісної інформації про перетворення в системі розчин ДАС—метал проводили дослідження зміни величини

потенціалу міді та її маси в результаті контакту з розчином ДАС. Як видно з рис. 1, часова еволюція потенціалу мідного електрода відбувається в додатній області потенціалів. Спостережуване збільшення потенціалу пов'язане з утворенням малорозчинних продуктів розкладу ДАС, які відкладаються на поверхні міді і частково її блокують, що зафіксовано візуально. Проте замість очікуваного в результаті цього збільшення маси електрода, було зафіксовано її зменшення. Даний ефект, як і зміна з часом забарвлення розчину ДАС, було зафіксовано, окрім ацетонітрилу, також в інших апротонних розчинниках, а саме в N-метилпіролідіоні, ДМФА, ДМСО та ацетоні.

Як свідчать залежності маси мідної пластинки від часу її контакту з ацетонітрильним розчином ДАС, наведені на рис. 2, швидкість розчинення-іонізації міді збільшується у концентрованіших розчинах ДАС. Більше того, швидкість корозії міді прямо пропорційна концентрації ДАС у другому ступені (рис. 3), що свідчить про другий порядок реакції йонізації за діазосіллю. При витримванні мідної пластинки масою $\sim 0.2\text{ г}$ в 0.1 М розчині ДАС протягом доби вона розчинялась повністю.

Ми співставили ІЧ-спектри нерозчинних продуктів каталітичного відновлення тетрафторборату фенілдіазонію на різних електродах і вихідної солі (рис. 4). Зокрема, інтенсивну смугу з максимумом при 2297 см^{-1} спершу було віднесе-

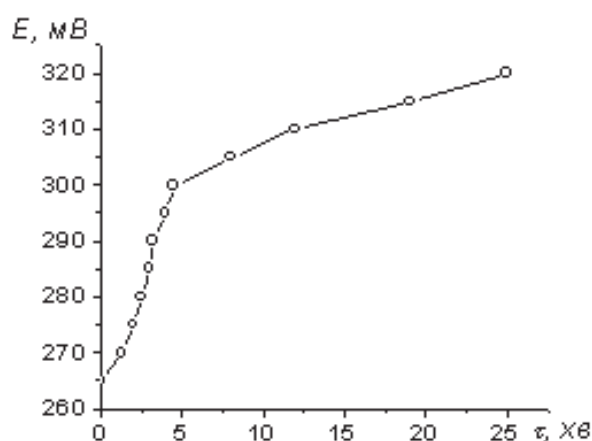


Рис. 1. Зміна з часом потенціалу мідного електрода в 0.1 М ацетонітрильному розчині ДАС.

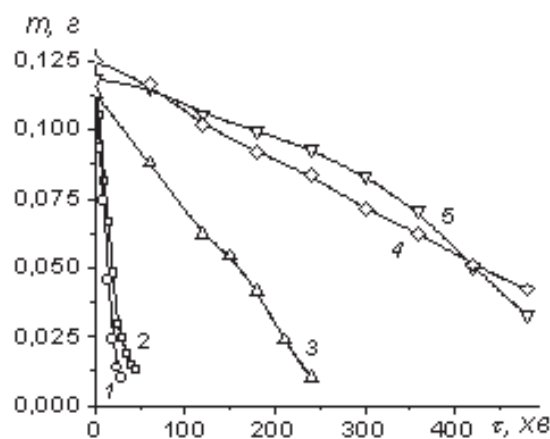


Рис. 2. Зміни з часом маси мідної пластинки ($S=2\text{ см}^2$) в ацетонітрильному розчині ДАС концентрацією, моль·л⁻¹: 1 — 0.25; 2 — 0.2; 3 — 0.15; 4 — 0.1; 5 — 0.05.

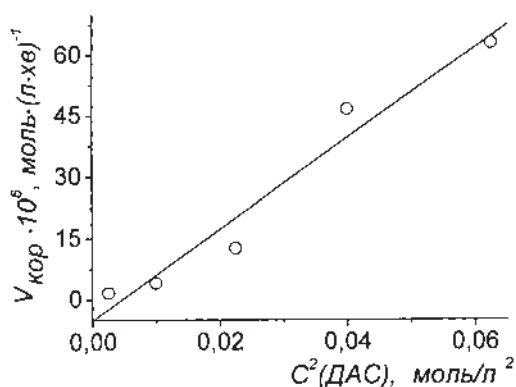


Рис. 3. Залежність швидкості корозії ($V_{\text{кор}}$) мідної пластинки ($S=2 \text{ см}^2$) в ацетонітрильному розчині ДАС від квадрату її концентрації.

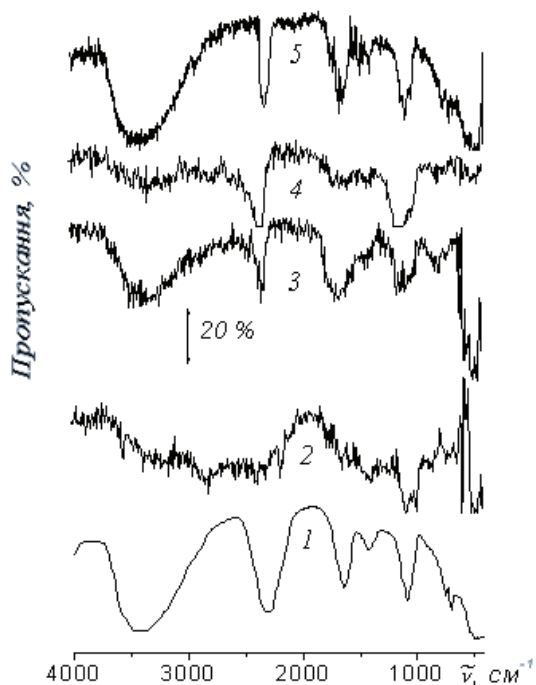


Рис. 4. ІЧ-спектри вихідного тетрафторборату фенілдіазонію (1) та продуктів його розкладу в ацетонітрильному розчині на поверхні металічних Li (2); Mg (3); Ag (4); Cu (5).

но до валентних коливань $\text{N}\equiv\text{N}^+$ -зв'язку похідних солей діазонію. Крім цього, у спектрах продуктів наявна інтенсивна смуга в області $1175\text{—}999 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням зв'язку C—N [7].

На основі цих результатів логічним є висновок, що у випадку металічних редуцантів першою стадією відновлення ДАС є адсорбція діазокатіонів на поверхні металу з утворенням

комплексу з перенесенням заряду. Коли відновником є мідь, то утворення такого комплексу можливе в результаті вертикальної або паралельної орієнтації ДАС (рис. 5). Паралельна орієнтація фенільного кільця у поверхневому

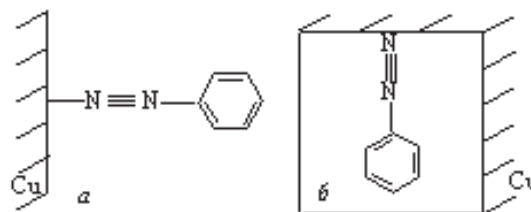


Рис. 5. Вертикальна (а) та паралельна (б) орієнтації діазокатіону відносно поверхні міді.

комплексі мідь—арендіазоній катіон є імовірніша, оскільки його енергія внаслідок взаємодії π -електронів з поверхневими атомами є менша. Фактично відбувається утворення двовимірного шару на поверхні металу, тобто модифікування його поверхні, як це має місце в результаті гомолітичної декомпозиції ДАС на поверхні одностінних вуглецевих нанотрубок [8], скловуглецевих електродів [9], пористого графіту [10], заліза [11] чи тетрафторетилену [12]. Однак, якщо електрохімічно нанесені тонкі полімерні шари товщиною від 10 до 2000 нм є ефективним засобом антикорозійного захисту металевих виробів [13], зокрема заліза, то в даному випадку, як відмічено вище, йонізація металу не припиняється.

Однак детальніший аналіз смуги поглинання при $2220\text{—}2375 \text{ см}^{-1}$, зокрема її форми, засвідчив, що вона не є індивідуальна. Зокрема, в цій області, окрім поглинання, пов'язаного з валентними коливаннями $\text{N}\equiv\text{N}^+$ -зв'язку ($2260 \pm 20 \text{ см}^{-1}$), простежується також характеристична смуга при $2300\text{—}2040 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням азидів і азосполук [14]. Тому не можна також відкидати можливість утворення на поверхні металу полімерних продуктів шляхом окиснення вихідною сіллю проміжних продуктів каталітичного відновлення арендіазонію, як це було показано в роботі [15] у випадку ртутного електроду.

Аналіз розчинених продуктів каталітичного розкладу проводили спектроскопічно в УФ і видимій частинах спектру. На рис. 6, 7 наведено спектри вихідної солі і їхня еволюція залежно від тривалості контакту ДАС з металічною міддю. В УФ-області спектру простежує-

ється смуга поглинання при 263 нм, яка зменшується зі збільшенням тривалості експозиції міді в досліджуваному розчині і вже через ~9 хв відповідний максимум зникає, що свідчить про зменшення в часі концентрації ДАС (рис. 6). Водночас у видимій частині спектра виникає смуга поглинання з максимумом при 432 нм, інтенсивність якої зростає із збільшенням тривалості контакту розчину ДАС з металічною міддю (рис. 7). Встановлено, що виникнення даної смуги поглинання і зміна її інтенсивності залежать від концентрації арендіазоній тетрафторборату і свідчить про генерування нового продукту внаслідок каталітичного відновлення ДАС.

Дослідження електрохімічного і хімічного від-

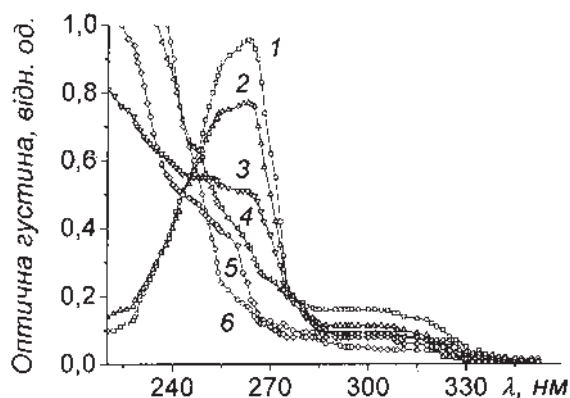


Рис. 6. Спектр поглинання $5 \cdot 10^{-4}$ М розчину ДАС в ацетонітрилі в області 220–350 нм при тривалості контакту з металічною міддю, хв: 1 — 0; 2 — 1.0; 3 — 5.5; 4 — 9.1; 5 — 26.1; 6 — 55.0.

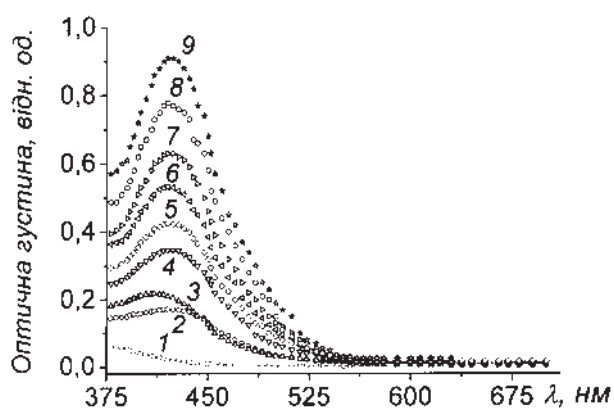
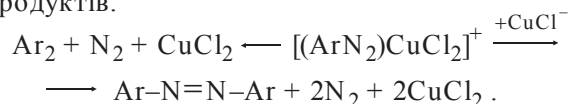
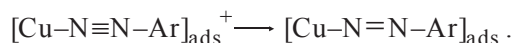


Рис. 7. Спектр поглинання 0.1 М розчину ДАС в ацетонітрилі в області 350–700 нм при тривалості контакту з металічною міддю, хв: 1 — 0; 2 — 8.2; 3 — 12.1; 4 — 21.2; 5 — 26.0; 6 — 30.4; 7 — 36.5; 8 — 43.2; 9 — 49.0.

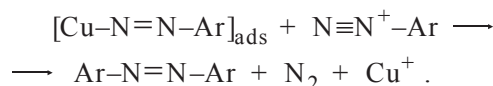
новлення арендіазонієвих солей показало, що вони досить легко приєднують електрон з утворенням радикальних інтермедіатів [16–18]. Переважна більшість дослідників схильється до того, що відновлення відбувається гомолітично перенесенням електрона на атом азоту біля фенільного кільця, на якому локалізований найбільший додатний заряд, який рівний однак не +1, а, як це слідує із квантовомеханічних розрахунків, +0.679. Очевидно, це є наслідком електродонорних властивостей фенільного ядра. Існує точка зору, що в процесі відновлення ДАС сполуками міді (I) утворення радикальних інтермедіатів не відбувається. При відновленні йонами Cu (I) утворюється комплекс, який може розкладатись або взаємодіяти з комплексною сіллю CuCl_2 з утворенням кінцевих продуктів:



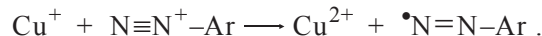
Однак, на нашу думку, внаслідок внутрішньосферного перерозподілу електронів у додатньо зарядженому поверхневому комплексі мідь-органічна сполука втрачає додатний заряд:



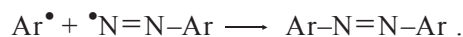
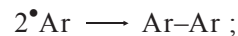
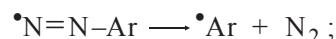
У присутності сильного окисника, яким є сіль арендіазонію або феніл-мідь (I), вона легко перетворюється в азодифеніл з виділенням азоту і переходом йону міді в розчин:



Утворені йони міді (I) можуть далі відновлювати катіон арендіазонію:

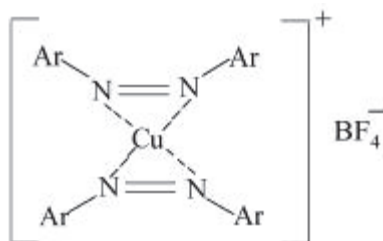


Арендіазонієвий радикал далі зазнаватиме наступних перетворень:



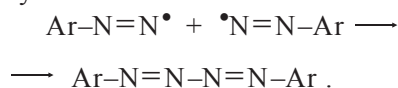
На відміну від існуючих схем, запропонованих Коеном із співробітниками [5], дана схема не включає утворення ковалентного зв'язку Cu–C, який є у мідьарилатах. Однак розчин азобензену має жовтий колір, а не малиново-червоний, який спостерігається при контакті розчинів солі фенілдіазонію з металічною міддю. Виникнення червоного кольору може бути зу-

мовлена утворенням комплексів, зокрема комплексів однозарядної міді з азобенzenом:



Непрямим доказом можливості утворення комплексу є також відмінності у забарвленні розчину ДАС після контакту з різними металами (див. таблицю).

Крім того, не виключена можливість рекомбінації нітренових радикалів з утворенням бісазобензену:



Наявна система спряжених зв'язків призводить до батохромного зсуву і виникнення червоного забарвлення.

Розчинення-йонізація металу зафіксована нами також у випадку інших металів, зокрема заліза. Тому при розгляді електрохімічних процесів, які відбуваються на неінертних електродах в апротонних розчинах ДАС, слід обов'язково приймати до уваги можливість утворення металоорганічних сполук або комплексів металів з продуктами чи інтермедіатами розкладу солей діазонію.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы, происходящие в ацетонитрильных растворах тетрафторбората фенилдиазония (ДАС) при их контакте с металлической медью. Установлено, что каталитическую активность при восстановлении ДАС проявляют щелочные металлы, Mg, Zn, Fe и Cu. Впервые установлен эффект растворения-ионизации металлов в результате их взаимодействия с диазосолью. На основании спектрального анализа продуктов восстановления ДАС предложен механизм этого процесса.

SUMMARY. The processes which take place in the acetonitrile solutions of phenyldiazonium tetrafluoroborate (DAS) during their contact with a metallic copper were studied. It was determined that the catalytic activity under the diazonium salts reduction possesses the alkaline metals, Mg, Zn, Fe and Cu. In the first time the effect of the metal dissolution-ionization in the result of their interaction with the diazonium salt has been determined. The mechanism of this process has been proposed on the base of the spectral analysis of the products of DAS reduction.

1. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. -М.: Наука, 1965.
2. Kochi J.K. // Tetrahedron. -1962. -**18**, № 4. -P. 483—497.
3. Cohen T., Lewin A.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1966. -**88**, № 19. -P. 4521, 4522.
4. Elofson R.M., Gadallah F.F. // J. Org. Chem. -1969. -**34**, № 4. -P. 854—857.
5. Cohen T., Lewarchik R.J., Tarino J.Z. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -**96**, № 25. -P. 7753—7760.
6. Cotton F.A., Wilkinson G. Advances inorganic chemistry. -New York: Wiley Interscience, 1972.
7. Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N. // J. Polym. Science. Pt A: Polym. Chem. -1988 -**36**. -P. 2291—2299.
8. Bahr J.L., Yang J., Kosynkin D.V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**, № 27. -P. 6536—6542.
9. Saby C., Ortiz B., Champagne G.Y. et al. // Langmuir. -1997. -**13**, № 25. -P. 6805—6813.
10. Harnisch J.A., Gazda D.B., Anderegg J.W. et al. // Analyt. Chem. -2001. -**73**, № 16. -P. 3954—3959.
11. Chausse A., Chehimi M.M., Karsi N. et al. // Chem. Mat. -2002. -**14**, № 1. -P. 392—400.
12. Combellas C., Kanoufi F., Mazouzi D. et al. // Polymer. -2003. -**44**, № 1. -P. 19—24.
13. Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. -М.: Химия, 1991.
14. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М: Мир, 1965.
15. Koval'chuk E.P., Kozłowska Z.E., Jozwiak L. et al. // Polish J. Chem. -2000. -**74**. -P. 67, 78.
16. Лунд Х. // Органическая электрохимия. Кн. 1 / Под ред. В.А. Петросяна, Л.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988. -С. 313.
17. Ковальчук Е.П., Гануцак Н.И., Обушак Н.Д., Крупак И.Н. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 2. -С. 161—164.
18. Ковальчук Е.П., Гануцак Н.И., Присяжний В.М., Обушак Н.Д. // Там же. -1982. -**48**, № 5. -С. 491—493.