

SUMMARY. The effect of thiocyanate on the rate of the corrosive dissolution of gold in thiocarbamide solutions has been studied by the gravimetric and rotating disk electrode methods in the presence of oxidant, ferric sulfate. Inhibiting action in time on the rate of metallic gold dissolution due to the blocking of the positively charged gold surface by an adsorption film of thiocyanate dissociation and thiocarbamide decomposition products (S^{*-} , HS^- , SCN^- , CN^- , etc), which form slightly soluble compounds with Au(I) — AuS, HAuS, AuSCN, AuCN, has been established. The composition of the adsorbed film has been investigated by Auger spectroscopy. The equilibrium constants of redox reactions in thiocarbamide and thiocyanate solutions have been calculated from standard electrode potentials. The effective activation energy (81.55 kJ/mol) has been calculated from the temperature dependence of metallic gold dissolution rate, which indicates kinetic restriction of the rate of gold dissolution in the electrolyte under investigation based on thiocarbamide, thiocyanate and Fe(III) oxidant.

1. *Анри де Кастр* // <http://forinsurer.com/public/10.02/19/4042>.
2. *Прогноз Форекс на 2010 г.* <http://www.abird.ru/articles/gold>.
3. *Tegart W.* // *Metals Australas.* -1980. -**12**, № 5. -Р. 6—8; 10—12.
4. *Минеев Г.Г., Панченко А.Ф.* Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. -М.: Металлургия, 1994.
5. *Воробьев А.Е., Гладуш А.Д.* Геохимия золота. Ресурсы и технологии России. -М.: Изд-во Российского ун-та дружбы народов, 2000.
6. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2000. -**36**, № 5. -С. 296—300.
7. *Козин Л.Ф., Богданова А.К.* // *Журн. физ. химии.* -2002. -**76**, № 4. -С. 711—718.
8. *Козин Л.Ф., Богданова А.К.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2001. -**37**, № 4. С. 251—255.
9. *Козин Л.Ф., Данильцев Б.И.* // *Журн. физ. химии.*

- 2003. -**77**, № 12. -С. 2158—2164.
10. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2002. -**38**, № 6. -С. 377—381.
11. *Козин Л.Ф., Данильцев Б.И.* // *Журн. физ. химии.* -2005. -**79**, № 7. -С. 1220—1229.
12. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // *Там же.* -2006. -**80**, № 9. -С. 1577—1588.
13. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. -М.: Химия, 1973. - Т. 1.
14. *Стародуб В.А.* // *Успехи химии.* -1999. -**68**, № 10. -С. 883—903.
15. *Летников Ф.А., Вилор Н.В.* Золото в гидротермальном процессе. -М.: Недра, 1981.
16. *Кунтий О.І.* Електрохімія та морфологія дисперсних металів. -Львів: Львівська політехніка, 2008.
17. *Меретуков М.А., Цепин М.А., Воробьев С.А., Сырков А.Г.* Кластеры, структуры и материалы наноразмера. Инновационные и технические перспективы. -М.: Руда и металлы “МИСИС”, 2005.
18. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. -М.: Химия, 1973. -Т. 1.
19. *Фрумкин А.Н.* // Сб. XI Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 3. -М.: Наука, 1975. -С. 256—257.
20. *Bellomo A., De Marco D., De Robertis A.* // *Talanta.* -1973. -**20**, № 11. -Р. 1225—1228.
21. *Справочник по электрохимии* / Под ред. проф. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
22. *Barbosa O., Monheimius A.J.* // *Precious Metals'89: Proc. Int. Symp. TMS Annu. Meet., Las Vegas, Nev., Febr. 27 — March 2, 1989.* -Warrendale (Pa), 1988. -С. 307—339.
23. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ. Справочник. -М.: Дрофа, 2006.
24. *Хрущева Е.И., Казаринов В.Е.* // *Электрохимия.* -1986. -**22**, вып. 9. -С. 1262—1263.
25. *Козин Л.Ф.* Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 21.03.2010

УДК 541.13

Є.П. Ковальчук, Р.Є. Макаровська, Я.С. Ковалишин, О.О. Ковальчук

ВІДНОВЛЮВАЛЬНА КОНДЕНСАЦІЯ КАТІОНІВ АРЕНДІАЗОНІЮ НА МІДНОМУ КАТОДІ

Електрохімічним відновленням арендіазоній і арен-біс-діазоній тетрафторборатів в ацетоні на мідному електроді одержано продукти конденсації. Структуру і хімічний склад продуктів вивчено методами ІЧ-, КР-спектроскопії та елементного аналізу. На підставі одержаних експериментальних даних та квантово-хімічних розрахунків запропоновано вірогідну схему відновлювальної конденсації катіонів арендіазонію.

© Є.П. Ковальчук, Р.Є. Макаровська, Я.С. Ковалишин, О.О. Ковальчук, 2010

ВСТУП. Хімія діазоз'єднань — потужний інструмент у конструюванні молекулярних структур для різноманітних застосувань. В останні 15 років солі арендіазонію (ДАС) широко використовуються для модифікації поверхні вуглецю, напівпровідників, металів і пластмас. В основі перетворень з участю ДАС лежить їх здатність генерувати вільнорадикальні частинки під дією таких чинників, як електричний струм, світло, високоенергетичне випромінювання, хімічне відновлення тощо [1]. Найбільше число досліджень стосується електрохімічно індукованого радикалоутворення [2, 3]. Ефективним відновником арендіазонієвих катіонів є сажа [4], катодно активована поверхня платини [5], залізо [6], мідь, цинк, магній, лужні та лужно-земельні метали тощо [7].

Наслідком відновлення ДАС є утворення елементорганічних сполук [8], продуктів повного відновлення фенілгідразинів [9], а також розчинених в ацетонітрилі та воді продуктів. Більшість дослідників вважає, що утворений на поверхні субстрату моно- чи мультишар являє собою фенілен [4] або поліпарафенілен [10, 11]. Постулюючи механізм утворення гідрофобного шару, автори виходили з того, що первинно утворені діазенієві радикали дедіазотуються, а в подальших перетвореннях приймають участь лише фенільні радикали. Однак вже той факт, що плівка на поверхні металу коричнева, свідчить про наявність азогрупи, оскільки поліпарафенілен чорного кольору. Щоб з'ясувати шляхи утворення продуктів відновлювальної конденсації, ми досліджували склад і структуру продуктів електрохімічного відновлення фенілдіазоній тетрафторбориду (I) і фенілбіс-діазоній тетрафторбориду (II) на мідному електроді.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ. Синтез фенілдіазоній і фенілбіс-діазоній тетрафторборидів проводили з аніліну і пара-фенілдіаміну за методикою, описаною в роботі [12]. Поляризаційні вимірювання здійснювали за допомогою потенціостату ПИ-50 1.1. Хімічний склад утворених продуктів відновлювальної конденсації визначали за допомогою аналізатора Carlo Erba (model EAGER 200). Інфрачервоні спектри зразків полімера, диспергованого в KBr, реєстрували за допомогою інструмента Bruker IFS 66 FTIR з роздільною здатністю 1 cm^{-1} . Спектри комбінаційного розсіювання одержували за допомогою Bruker 106 FT-модуля, з'єднаного з FTIR-системою. Джерело збудження — твердотільний

$\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ laser (1064 нм). Квантово-механічні обчислення енергій граничних орбіталей і термодинамічні функції виконували за напівемпіричним методом PM3 з використанням пакету програм MORAC 2000 (Гданський університет).

З поляризаційних вимірювань випливає, що процес приєднання електронів починається в області потенціалів від 0 до -1.5 V , про що свідчать значні від'ємні струми відновлення (рис. 1). На вольтамперограмі не простежувалось окремих

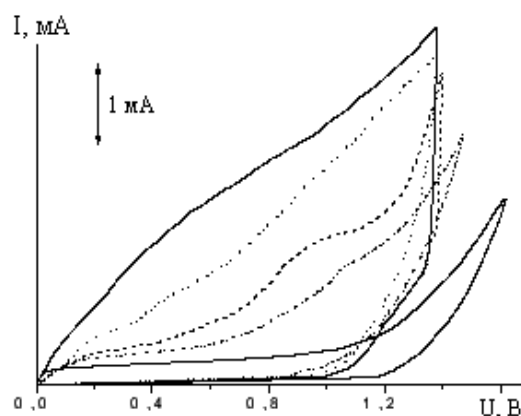


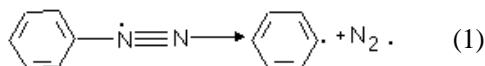
Рис. 1. Вольтамперограми на мідному електроді при електролізі $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ розчину фенілдіазоній тетрафторборату в ацетоні. Цифри означають порядок кожної наступної розгортки потенціалу.

стадій, які відповідали б приєднанню першого, другого і т.д. електронів, як це видно на вольтамперограмах, наприклад, на ртутному електроді [13]. Відмічалось зменшення величини струму з кожним наступним скануванням потенціалу, що може бути пов'язане з утворенням нерозчинних у реакційній суміші продуктів і відкладенням їх на поверхні електрода.

Електроліз сполуки (II) приводить до ще швидшої депресії величини струму і відповідно екранування поверхні електрода. Щоб одержати достатню кількість продукту для дослідження, організували експеримент у гальваностатичних умовах при $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ протягом однієї години. Відділений, промитий ацетоном і висушений у вакуумній шафі продукт аналізували для визначення елементного складу. Крім того, досліджували абсорбційні спектри в ІЧ-області і спектри комбінаційного розсіювання.

Невідповідність елементного складу нерозчинених продуктів електролізу і солей є наслідком принаймні двох причин. Перша з них — утворен-

ня продукту не відбувається за типом адитивного приєднання, а є відновлювальною конденсацією. По-друге, поряд з процесом конденсації з участю протонізованих азойон-радикалів відбувається відщеплення азоту з утворенням фенільного радикала:



Очевидно, що результатом цього буде зменшення вмісту азоту в продуктах з участю фенільних радикалів, що і спостерігається (табл. 1).

Структуру утворених конденсатів вивчали методом ІЧ- і КР-спектроскопії. На рис. 2 (а,б) зображені спектри поглинання в ІЧ-області вихідних солей I і II. Характерним для спектрів є наявність валентних коливань $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ при 2297 і 2321 см^{-1} . Крім того, наявні смуги, які відповідають валентним коливанням $\nu_{\text{C}-\text{N}}$, $\nu_{\text{C}-\text{N}^+}$ і $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ароматичного кільця, а також деформаційним коливанням $\gamma_{\text{C}-\text{N}}$ і $\gamma_{\text{C}-\text{C}}$. Присутність у структурі протийону BF_4^- підтверджується наявністю смуг поглинання при 1032, 1030 і 999 см^{-1} .

Ароматична структура сполуки I впливає із КР-спектру (рис. 3). Тут є інтенсивна смуга $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ при 2297 см^{-1} , а також смуга в довгохвильовій частині спектра (116 см^{-1}), яку можна віднести до фонних коливань ґратки [14]. Така сама довгохвильова компонента простежується для $(-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_6-\text{N}_2)_n$ в поліетилені (рис. 4). Відновлювальна конденсація солей I і II відбувається за місцем діазо-групи, про що свідчить спектр поглинання сполуки II (рис. 5). Основна відмінність спектра полімерного продукту зводиться до наступного: збільшення інтенсивності смуги при 3406 см^{-1} , що від-

Т а б л и ц я 1

Результати елементного аналізу (%) вхідних арендіазонієвих солей I і II і продуктів їх конденсації

| Сполука | C | N | H | Результати визначення |
|--|-------|-------|------|-----------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ | 37.57 | 14.61 | 2.60 | Теоретичні |
| | 37.81 | 14.27 | 2.71 | Експериментальні |
| $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{BF}_4)_2$ | 25.55 | 18.32 | 1.30 | Теоретичні |
| | 24.15 | 17.15 | 1.38 | Експериментальні |
| $(-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4)_n$ | 37.59 | 14.61 | 2.60 | Розраховані |
| | 40.11 | 12.22 | 2.70 | Експериментальні |
| $[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{BF}_4)_2]_n$ | 27.57 | 14.61 | 2.60 | Розраховані |
| | 24.00 | 18.66 | 2.70 | Експериментальні |

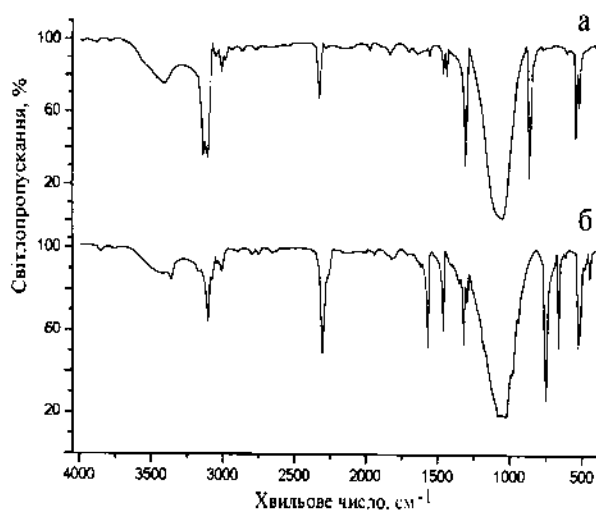


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідних солей I (а) і II (б).

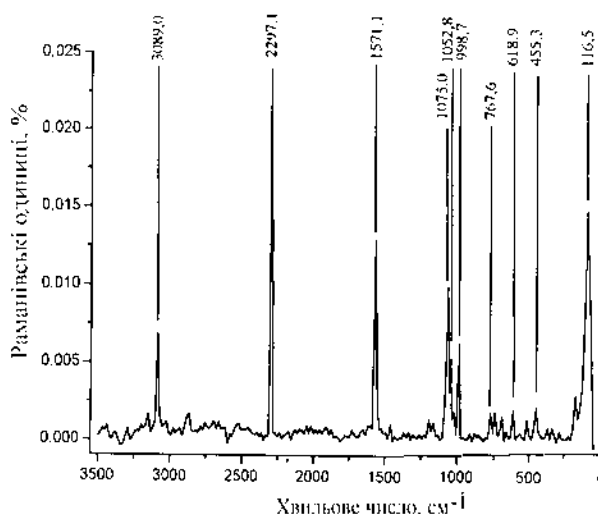
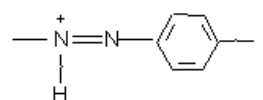


Рис. 3. Спектр комбінаційного розсіювання сполуки I.

повідає валентним коливанням N–H, зменшення інтенсивностей смуги $\gamma_{\text{C}-\text{H}}$ (3123 і 3106 см^{-1}), $\nu_{\text{C}-\text{N}^+}$ при 1305, смуги, відповідальні за деформаційні коливання $\gamma_{\text{C}-\text{C}}$ при 861 см^{-1} , а також появи двох нових смуг при 1604 і 1580 см^{-1} . Ці дві смуги спостерігало багато дослідників для допованого поліаніліну і відносили їх до валентних коливань азо-групи ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$) [15–17]. Аналіз даних ІЧ- і КР-спектроскопії дав підстави вважати, що основною повторювальною ланкою в продукті конденсації є



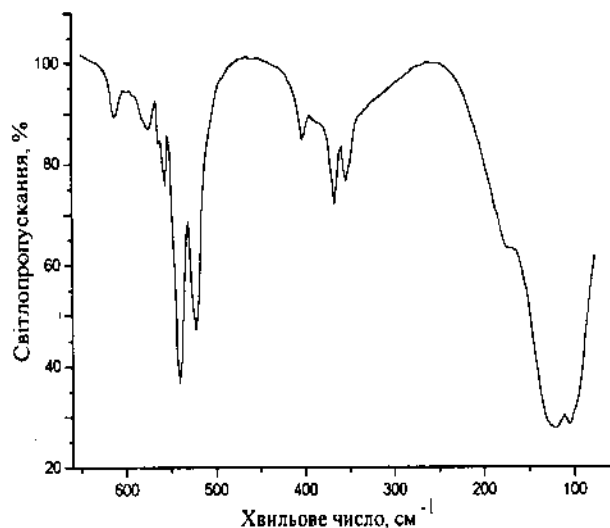


Рис. 4. ІЧ-спектр полі-біс-діазонійфенілену (зразки полімеру дисперговані в поліетилені).

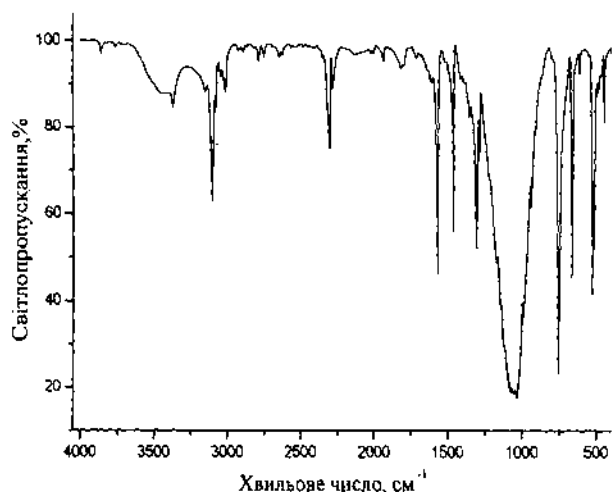
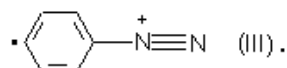


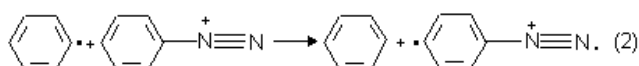
Рис. 5. ІЧ-спектр полі-фенілдіазонію, диспергованого в KBr.

в якій додатний заряд нейтралізується аніоном $[BF_4]$.

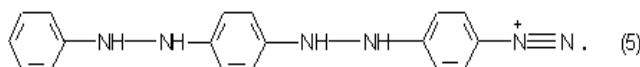
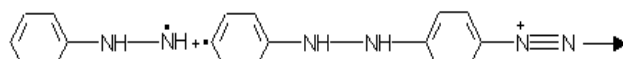
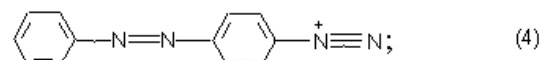
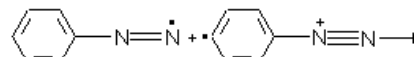
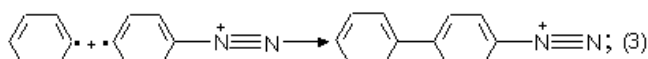
Така структура узгоджується з результатами елементного аналізу. Ми проаналізували можливі шляхи її утворення, виходячи з того, що прекурсором у реакції видовження ланцюга є радикал



Його утворення можливе внаслідок відщеплення водню від вхідної солі діазонію фенільним радикалом, утвореним за реакцією (1):



Реакція видовження ланцюга залежно від природи радикала, з яким рекомбінує радикал III, може відбуватись принаймні трьома шляхами:



Оцінити найімовірнішу з них можна, обчислюючи зміни ентальпії та енергії Гіббса для процесів видовження ланцюга. Відповідні дані наведено в табл. 2, з якої випливає, що найімовірнішою з термодинамічного погляду є реакція видовження ланцюга за участю фенільного радикала, оскільки для реакції (3) зміна енергії Гіббса є максимальною. Проте це не узгоджується з визначеною структурою одержаного продукту конденсації. Може бути декілька причин цього. По-перше, розрахункові дані одержані для частинок у газовій фазі, тобто для умов, що віддалені від умов експерименту. По-друге, в реальній системі важко собі уявити, що складні процеси з участю вільнорадикальних частинок відбуваються згідно з абстрактними схемами типу (3)—(5). Майже очевидно, що в реальній системі на поверхні електрода будуть відбуватися перехресні реакції, тобто за змішаним механізмом. Якщо виходити з того, що приєднання електрона в процесі відновлення відбувається за нижчою вакантною орбітальною, то найімовір-

Т а б л и ц я 2

Зміни ентальпії та енергії Гіббса (кДж/моль) для процесу видовження ланцюга за шляхами I, II і III

| Довжина ланцюга | Шлях I (3) | | Шлях II (4) | | Шлях III (5) | |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | ΔH^0 | ΔG^0 | ΔH^0 | ΔG^0 | ΔH^0 | ΔG^0 |
| 1 | -477.2 | -412.6 | -377.0 | -303.2 | -357.8 | -263.4 |
| 2 | -483.7 | -412.1 | -282.9 | -207.0 | -353.6 | -276.6 |
| 3 | -485.0 | -407.3 | -282.7 | -205.5 | -335.5 | -276.6 |
| 4 | -485.3 | -407.0 | -282.0 | -199.4 | -357.7 | -278.5 |

нішим шляхом видовження ланцюга є процес за шляхом I, оскільки тут величина зміни енергії нижчої вакантної МО характеризується мінімальними значеннями (рис. 6).

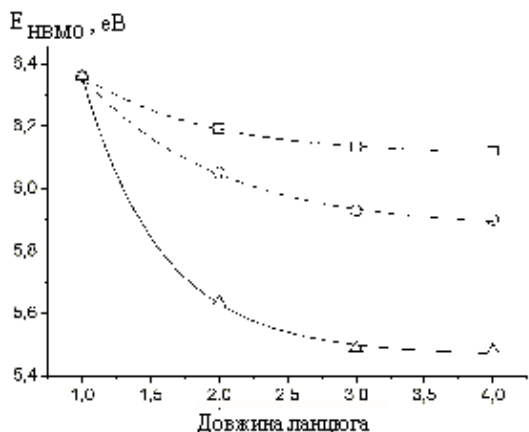


Рис. 6. Зміна енергії НВМО в процесі видовження ланцюга за механізмами I (O), II (•) і III (Δ).

Отже, якщо відкинути крайні випадки дедіазотування і відновлення до фенілгідразинів, то можна дати більш-менш розумне пояснення процесів відновлювальної конденсації вхідних солей арендіазонію. До процесів ступінчастого приєднання електронів треба долучити ізомеризацію первинно утворених радикалів, їхні ізомерні перетворення і протонізацію. Структура продуктів, що встановлена ІЧ- та КР-спектроскопією, а також їх елементний аналіз свідчать про реальність таких процесів.

РЕЗЮМЕ. Электрохимическим восстановлением арендиазоний и арен-бис-диазоний тетрафторборатов на медном катоде в ацетоне получены продукты конденсации. Структура и химический состав продуктов изучены методами ИК- и КР-спектроскопии и элементарным анализом. На основании полученных экспериментальных данных и квантово-химических расчетов предложена вероятная схема восстановительной конденсации катионов арендиазония.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

SUMMARY By the electrolysis of arenediazonium and aren-bis-diazonium tetrafluorborate solutions in acetone polymer products on copper cathode has been obtained. The structure and chemical composition of products were studied by IR- and Raman spectra and elemental analysis. Possible schema of chain propagation which incorporates the electron transfer to diazonium cation, nitrogen evolution, protonisation of diazenium radicals and direct or cross-linked radical recombination has been proposed.

1. Galli C. // Chem. Rev. -1988. -**88**. -P. 765—792.
2. Chausse A., Chehimi M.M., Karsi N. et al. // Chem. Mater. -2002. -**14**. -P. 392—400.
3. Bernard M.-C., Chausse A., Deliry E.C. et al. // Ibid. -2003. -**15**. -P. 3450—3462.
4. Toupin M., Belanger D. // J. Phys. Chem. C. -2007. -**111**. -P. 5394—5401.
5. Ghilane J., Delamar M., Guilloux-Viry M. et al. // Langmuir. -2005. -**21**. -P. 6422—6429.
6. Combellas C., Delamar M., Kanoufi F. et al. // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 3968—3975.
7. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В., Перевізник О.Б. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 11. -С. 10—17.
8. Adenier A., Combellas K., Kanoufi F. et al. // Chem. Mater. -2006. -**18**. -P. 2021—2029.
9. Combellas C., Jiang De-en, Kanoufi F. et al. // Langmuir. -2009. -**25**. -P. 286—293.
10. Ahlberg E., Hegee B., Parker V.D. // Acta Chem. Scandinavica. -1980. -**B34**. -P. 181—186.
11. Orange O., Elfakir-Hamet C., Caullet C. // J. Electrochem. Soc. -1981. -**128**, № 9. -P. 1889—1894.
12. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. -Київ: Вищ. шк., 1992. -С. 503.
13. Ковальчук Е.П., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Яндерка П. // Журн. общ. химии. -1986. -**56**. -С. 1891—1894.
14. Драго Р. Физические методы в химии. -М.: Наука, 1981. -Т. 1. -С. 424.
15. Pereira da Silva, Temperini M.L.A., Cordoba de Torresi // Electrochim. Acta. -1999. -**44**. -P. 1887—1891.
16. Bernard M.-C., Cordoba de Torresi S., Hugot-Le Goff A. // Ibid. -1999. -**44**. -P. 1989—1997.
17. Wu Q., Qi Z., Wang F. // Synthetic Metals. -1999. -**105**. -P. 191—194.

Надійшла 20.12.2009