

## ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕТАНОЛЬНИХ РОЗЧИНІВ КОМПЛЕКСУ КУПРУМ(I) ХЛОРИДУ З ТРИЕТИЛАЛІЛАМОНІЙХЛОРИДОМ

© Пандяк Н.Л., Ленківська Т.П., Олійник В.В., 2004

Досліджено полярографічне відновлення комплексу купрум(I) хлориду з триетилаліламонійхлоридом в етанолі. Визначено кінетичні параметри катодного процесу та запропоновано механізм електрохімічного відновлення комплексу.

**The polarographic reduction of cuprum(I) chloride with triethylallylammoniumchloride complex in ethanol solutions has been investigated. The kinetic parameters of cathodic process has been determined. The mechanism of electrochemical reduction of the complex has been proposed.**

**Постановка проблеми.** Комплекси Cu(I) з ненасиченими елементоорганічними лігандами через особливості будови мають високу реакційну здатність, а особливо в реакціях лігандного обміну, що дає змогу використовувати їх як селективні каталізатори та хемосорбенти з сенсорними властивостями [1].

Використання комплексів Купруму(I) як вихідних речовин або інтермедіатів в гомогенних каталітичних системах чи як закріплених каталізаторів вимагає дослідження їх стійкості в розчинах, а також здатності до адсорбції на різних поверхнях. Універсальною моделлю гладкої металевої поверхні є ртутна крапля, яка постійно оновлюється, у зв'язку з чим закономірності адсорбції, одержані на межі ртутна крапля-розчин адсорбтиву полярографічним методом, можуть бути у певному наближенні перенесені на поверхні різної природи.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Вольтамперометрично найбільш вивченими є комплекси Cu(I) з N-вмісними гетероциклами [2–5]. Детально проаналізовано механізм окисно-відновних процесів та показано можливість утворення змішановалентних комплексів Cu(II)/Cu(I) з цитозинами і нуклеозидами [5]. Виявлено високу поверхневу активність комплексів Cu(I) з похідними піримідинових основ на поверхні ртутного електрода. На основі залежності редокс-потенціалів від природи та концентрації ліганду визначені константи стійкості та стехіометрія комплексів Cu(I) з похідними тіосечовини [6]. Висока стабільність комплексів Купруму(I) з заміщеними тіосечовини у сильно кислих середовищах пояснена їх електронною будовою. Інформації щодо полярографічного дослідження алільних похідних амінокомплексів Cu(I) у літературі немає.

**Мета.** Мета праці – полярографічну оцінку реакційної здатності та адсорбції комплексу купрум (I) хлориду з триетилаліламонійхлоридом в різних модельних системах.

Тут подано результати електрохімічного дослідження послідовних окисно-відновних процесів з участю синтезованого нами  $\pi$ -комплексу купрум(I) хлориду з триетилаліламонійхлоридом. Синтез комплексу здійснювали за методикою, викладеною у [7]. Одержаній сполуці відповідає формула  $[(Et_3AlIN)Cu_3Cl_4]$  ( $Et=C_2H_5^-$ ,  $All=C_3H_5^-$ ). Структуру одержаної сполуки підтверджено методом рентгеноструктурного аналізу [7].

Дослідження кінетики і механізму електрохімічного відновлення комплексу  $[(Et_3AlIN)Cu_3Cl_4]$  проводили методом класичної полярографії (полярограф ПУ-1) у триелектродній чарунці. Для

досліджень використовували ртутний крапельний електрод (РКЕ) з характеристикою капіляра  $m^{2/3}t^{1/6}=3,76 \text{ мг}^{2/3}\text{с}^{-1/2}$ , отриманою у фоновому розчині 0,1 М  $\text{LiClO}_4$  при висоті ртутного стовпа 0,37 м і розімкненому електричному ланцюгові. Всі потенціали наведені відносно насиченого аргентум-хлоридного електрода. Значення потенціалів півхвилі  $E_{1/2}$  відтворювались в паралельних дослідах в межах  $\pm 0,5$  мВ. Деаерацію розчину здійснювали продуванням через розчин аргону протягом 5–10 хв. Поляризація електрода проводилась при швидкості розгортки потенціалу 20 мВ/с. Фоновими електролітами слугували 0,1 М етанольні розчини  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{ClO}_4$ .

Полярграфічне відновлення комплексу купрум(I) хлориду з триетилаліламонійхлоридом описується однією, двома або трьома необоротними полярграфічними хвилями (рис. 1). Характер електрохімічних параметрів комплексу  $\text{Cu(I)}$  суттєво залежить від його концентрування на поверхні електрода (табл. 1). Граничний струм першої хвилі відновлення залежить як від концентрації комплексу, так і висоти стовпа ртуті, і, очевидно, відповідає процесу відновлення іонів  $\text{Cu(I)}$  з комплексу. У діапазоні концентрацій комплексу  $(0,1-1)\cdot 10^{-3}$  М концентраційні залежності є прямолінійні з нахилами  $(2,5-4,0)\cdot 10^4$  А/(л·моль) (рис. 2, а), тобто природа струмів квазидифузійна з лімітуючою стадією – транспортуванням депольаризатора до поверхні електрода. Однак для концентраційних залежностей характерна наявність залишкових струмів  $\sim 0,5-1,5$  мкА, які характеризують вклад адсорбції у досліджуваний процес.

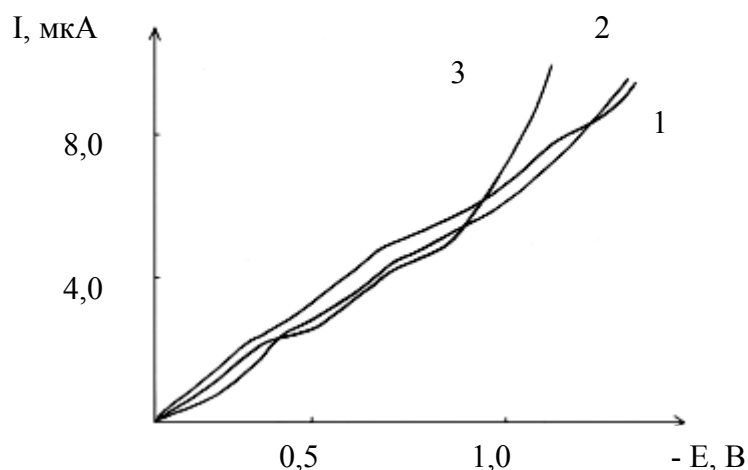


Рис. 1. Полярограми комплексу  $[(\text{Et}_3\text{AlN})\text{Cu}_3\text{Cl}_4]$  на фоні 0,1 М етанольних розчинів  $\text{LiClO}_4$  (1),  $\text{NaClO}_4$  (2),  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{ClO}_4$  (3).  $C_{\text{компл}}=5\cdot 10^{-4}$  М.  $t = 20$  °С

Таблиця 1

**Параметри полярграфічного відновлення комплексу  $[(\text{Et}_3\text{AlN})\text{Cu}_3\text{Cl}_4]$  в етанолі.  $C_{\text{компл}} = 5\cdot 10^{-4}$  М.  $t = 20$  °С**

| Фоновий електроліт                               | Перша хвиля    |        |       | Друга хвиля |                |       | Третя хвиля    |        |       |
|--|----------------|--------|-------|-------------|----------------|-------|----------------|--------|-------|
|  | $-E_{1/2}$ , В | I, мкА | b, мВ | I, мкА      | $-E_{1/2}$ , В | b, мВ | $-E_{1/2}$ , В | I, мкА | b, мВ |
| $\text{LiClO}_4$                                 | 0,16           | 2,3    | 220   | 2,0         | -0,70          | 160   | –              | –      | –     |
| $\text{NaClO}_4$                                 | 0,22           | 1,9    | 240   | 1,6         | -0,60          | 120   | –              | –      | –     |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{ClO}_4$ | 0,20           | 2,2    | 140   | 2,4         | -0,52          | 100   | 1,15           | 2,6    | 110   |

Із збільшенням концентрації депольаризатора потенціал півхвилі  $E_{1/2}$  дещо зсувається в область від'ємніших потенціалів з одночасним підвищенням необоротності процесу (рис. 2, б).

Додатковим доказом дифузійної природи катодних струмів є результати дослідження залежностей граничних струмів відновлення від ефективної висоти стовпа ртуті ( $H_{\text{Hg}}$ ) та температури. Розраховані кутові коефіцієнти залежностей  $\lg I - \lg H_{\text{Hg}}$  становлять 0,6, значення яких узгоджується із приведеними закономірностями на рис. 2, а. Визначені температурні коефіцієнти струму

відновлення –  $\frac{\Delta I}{I \Delta t} = (0,9 \div 1,2) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  підтверджують наявність адсорбційної компоненти при електрохімічному відновленні іонів металу з комплексу. З підвищенням температури реакційна здатність іонів Cu(I) в окисно-відновних перетвореннях зростає, тобто зсув потенціалів відновлення в область додатніших потенціалів характеризується величиною  $\Delta E_{1/2}/\Delta T \sim 2,5 \text{ мВ/град}$ . Процес стає помітно оборотнішим ( $b = 100 \text{ мВ}$ ). Зростання граничного струму відновлення зумовлене зростанням швидкості дифузійних процесів за участю іонів Cu(I) і зменшенням адсорбційної компоненти струму (табл. 2). Вираховане на основі температурних залежностей значення енергії активації катодного процесу  $E_A$  (табл. 2) відповідає дифузійному з адсорбційним обмеженням процесу [8].

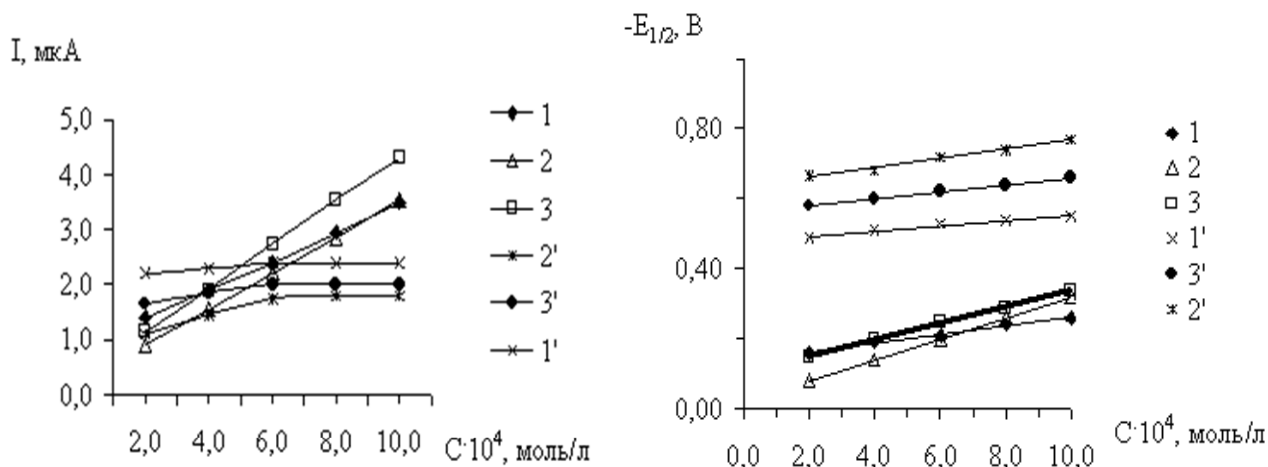


Рис. 2. Концентраційні залежності струмів відновлення (а) та потенціалів півхвиль (б) відновлення  $[(Et_3AlN)Cu_3Cl_4]$  на фоні 0,1 М етанольних розчинів  $[(C_2H_5)_4N]ClO_4$  (1),  $NaClO_4$  (2),  $LiClO_4$  (3).  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . ' – параметри другої хвилі

Таблиця 2

**Кінетичні характеристики процесу відновлення комплексу  $[(Et_3AlN)Cu_3Cl_4]$  в етанолі.  $C_{\text{компл}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ .  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$**

| Т, К | 0,1 М LiClO <sub>4</sub>                |                               |                    | 0,1 М NaClO <sub>4</sub>                |                               |                    |
|------|---|-------------------------------|--------------------|---|-------------------------------|--------------------|
|      | $D \cdot 10^{10}, \text{ м}^2/\text{с}$ | $k_f \cdot 10^4, \text{ м/с}$ | $E_A, \text{ кДж}$ | $D \cdot 10^{10}, \text{ м}^2/\text{с}$ | $k_f \cdot 10^4, \text{ м/с}$ | $E_A, \text{ кДж}$ |
| 283  | 3,35                                    | 1,70                          | 6,3                | 2,93                                    | 1,67                          | 6,6                |
| 293  | 4,64                                    | 1,83                          |                    | 3,62                                    | 1,75                          |                    |
| 303  | 5,02                                    | 1,89                          |                    | 4,34                                    | 1,82                          |                    |
| 313  | 5,61                                    | 1,95                          |                    | 5,10                                    | 1,93                          |                    |

Значення потенціалів півхвиль  $E_{1/2}$  та константи швидкості гетерогенного електродного процесу  $k_f$  є кінетичними характеристиками відновлення деполаризатора. Залежність між  $E_{1/2}$  і  $k_f$  для необоротних процесів описується рівнянням [9]

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln 0,87 k_f \sqrt{t/D},$$

де  $E_{1/2}$  – потенціал півхвилі;  $E_0$  – стандартний потенціал відновлення;  $\alpha$  – ступінь оборотності процесу переносу електронів;  $D$  – коефіцієнт дифузії.

Всі значення одержаних  $k_f$  менші, ніж  $2 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ , що підтверджує низький ступінь оборотності реакції відновлення іонів Cu(I) з комплексу.

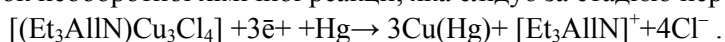
Для концентраційних залежностей граничних струмів другої хвилі відновлення характерна незмінність катодних струмів при збільшенні концентрації вище насичення, що зумовлено, очевидно, граничною адсорбцією досліджуваних комплексів на поверхні ртуті. Нахил залежності  $\lg I - \lg N_{Hg}$  становить 0,8 і відповідає адсорбційній природі цієї хвилі. Як видно з табл. 1, значення

адсорбційних струмів є найвищими у випадку використання як фонового електроліту  $[(C_2H_5)_4N]ClO_4$ . Вказані катіони утворюють на поверхні електрода поверхневі шари, які спряжено розчиняють комплексні молекули і тим самим спричиняють концентрування деполяризатора і наближення його до поверхні електрода. За значеннями адсорбційних струмів вирахована площа [8], яка припадає на один комплекс, який відновлюється. Одержане значення  $A = 20 \text{ \AA}^2$ , очевидно, відповідає моношаровому заповненню поверхні електрода молекулами комплексу.

Слід зауважити, що полярографічна хвиля, одержана на фоні  $0,1 \text{ M } [(C_2H_5)_4N]ClO_4$  у діапазоні потенціалів  $E_{1/2} = -(1,10 \div 1,25) \text{ В}$ , відображає процес відновлення ліганду, вивільненого при відновленні іонів  $Cu(I)$  з комплексу.

Аналіз полярограм в напівлогарифмічних координатах  $E, \lg \left[ \frac{I}{I_{гр} - I} \right]$  дає змогу одержати

лінійні залежності, причому у всіх випадках значення коефіцієнта оборотності  $b > 100 \text{ мВ}$ . Це дозволяє вважати, що процес відновлення має необоротний характер, а в повільній стадії процесу бере участь один електрон. Ймовірно, у випадку відновлення іонів  $Cu(I)$  з комплексу спостерігається деякий внесок необоротної хімічної реакції, яка слідує за стадією перенесення електрона

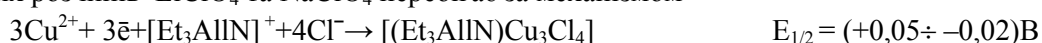


Із зменшенням рН розчину рівновага реакції дещо зсувається ліворуч, тобто відбувається регенерування вихідної комплексної сполуки. Оборотність реакції зростає приблизно у 2,2 раза.

Для уточнення стадій катодного процесу комплексу вивчалось в аналогічних умовах відновлення  $CuCl_2$ . Виявлено, що відновлення іонів  $Cu^{2+}$  ( $C_{Cu^{2+}} = (0,1 \div 1) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) на фоні  $0,1 \text{ M}$  розчинів  $LiClO_4$  та  $NaClO_4$  у  $C_2H_5OH$  у відсутності ліганду описується однією оборотною хвилею, що відповідає відновленню іонів  $Cu^{2+}$  до  $Cu^{1+}$ , оскільки іони  $Cu^{1+}$  стабілізуються за рахунок утворення  $CuCl_2^-$ .

Однак за наявності ліганду полярограма стає двоступеневою. Із збільшенням концентрації ліганду у діапазоні  $C_{ліг.} = (0,5 \div 8) \cdot 10^{-4} \text{ M}$  простежується систематичне зменшення величини граничного струму відновлення іонів  $Cu^{2+}$  до  $Cu^{1+}$  на РКЕ. Це може бути викликане як зменшенням коефіцієнта дифузії іонів  $Cu^{2+}$  ( $D_{Cu^{2+}} = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ) в результаті утворення ними комплексів з триетилаліламонійхлоридом, так і адсорбцією комплексів, яка викликає блокування частини поверхні електрода. Специфічна адсорбція лігандів і утворених ними комплексів на електроді утруднює визначення їхніх констант стійкості, які характеризують об'ємні процеси, із залежності потенціала оборотної полярографічної хвилі від концентрації вільного ліганду в розчині.

Очевидно, відновлення іонів  $Cu^{2+}$  на РКЕ в присутності ліганду  $[Et_3AlIN]^+Cl^-$  на фоні  $0,1 \text{ M}$  спиртових розчинів  $LiClO_4$  та  $NaClO_4$  перебігає за механізмом



і далі



**Висновки.** Електрохімічні параметри катодних процесів комплексу  $[(Et_3AlIN)Cu_3Cl_4]$  на РКЕ залежать від природи фонового електроліту, тобто від будови подвійного електричного шару. Виявлено, що відновлення іонів  $Cu(I)$  з комплексу відбувається у дві стадії, перша з яких контролюється дифузиею, а друга – адсорбцією. Висока адсорбційна здатність комплексу на ідеально гладкій поверхні РКЕ підтверджується невисокими значеннями енергії активації відновлення. Реакцію утворення комплексу  $Cu^{1+}$  належить зарахувати до електрокаталітичного процесу, перша стадія якого контролюється електрохімічним відновленням  $Cu^{2+}$  до  $Cu^{1+}$ , який водночас взаємодіє з ненасиченим органічним лігандом. Одержані полярографічні дані в перспективі можуть бути використані для оптимізації синтезу комплексів та їх адсорбції.

1. Бурлаєнко Н.А., Погорелая Л.М., Олійник В.В., Манорик П.А. Исследование гетерофазного взаимодействия дибензальзаниата меди (I) с парами гидразина методом пьезокварцевого микровзвешивания // Укр. хим. журн. – 2003. – № 3–4. С. 101–104. 2. Selmeczi K., Reglier M., Giorgi M. Catechol oxidase activity of dicopper complexes with N-donor ligands // Coordination Chem. Reviews. –

2003. – 245. – P. 191–201. 3. Amendola V., Fabbri L., Pallavicini P. Monitoring the redox-driven assembly/diassembly of a dicopper(I)helicate with an auxiliary fluorescent probe // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol. 42, № 5. – P. 1632–1636. 4. Chen Z., Karasek N., Craig D. Copper (II/I) complexes of bulky tris(pyrazolylmethyl)amine ligand // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2000. – P. 3445–3452. 5. Correia dos Santos M.M., Sousa P.M.P. Voltammetric behaviour of copper complexes with cytosine and its nucleoside // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. – 1998. – Vol. 45. – P. 267–273. 6. Frost J.G., Lawson M.B. Nature and cumulative constants of copper (I) complexes of some substituted thioureas // *Inorganic Chemistry*. – 1976. – Vol. 15. – № 4. – P. 940–943. 7. Майрановский С.Г., Страдын Я.П., Безуглый В.Д. Полярграфия в органической химии. – Л., 1975. 8. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. – М., 1967.

УДК 541.49:546.74:547.415

В.В. Кочубей\*, О.А. Серeda, Д.І. Семенишин, О.Я. Борова  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
\*кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
кафедра аналітичної хімії

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ НІКЕЛЬАМІННИХ КОМПЛЕКСІВ

© Кочубей В.В., Серeda О.А., Семенишин Д.І., Борова О.Я., 2004

Проведено синтез та фізико-хімічне дослідження тринонаметилендіамінікель(II) хлориду. Встановлено, що під час комплексоутворення відбувається зсув смуги коливань  $\nu(\text{N-H})$  у низькочастотну ділянку спектра. Запропоновано схему термічного розкладу комплексу. Проведено порівняльний аналіз його термічної стійкості.

Both synthesis and physical-chemical investigation of trinonamethylenediaminenickel (II) chloride have been performed. It has been determined that  $\nu(\text{N-H})$  frequency band shifts in the low-frequency region of spectrum at the complexation. The scheme of thermal decomposition of this complex has been proposed. The comparative analysis of thermal stability of this complex has been accomplished.

**Постановка проблеми.** Комплексні сполуки d-металів з органічними амінами є цікавими об'єктами дослідження. Вони характеризуються різноманітністю будови, властивостей та мають широке практичне застосування як каталізаторів багатьох хімічних процесів і реагентів в аналітичній хімії.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Сьогодні більша частина досліджень присвячена синтезу та вивченню різними фізико-хімічними методами властивостей амікатних комплексів з перехідними металами. Комплексні сполуки d-металів з органічними амінами вивчені значно менше. У роботах [1, 2] описано синтез та вивчено властивості деяких представників цієї групи сполук. Однак в літературі майже відсутні відомості про термічну стійкість цих речовин. Особливо це стосується комплексних сполук з аліфатичними довголанцюговими діамінами.

**Метою** роботи є фізико-хімічне дослідження тринонаметилендіамінікель(II) хлориду та проведення порівняльного аналізу його термічної стійкості.

Дослідження синтезованого комплексу здійснювали методами дериватографії, хроматографії, ІЧ-спектроскопії, хімічного та рентгенофазового аналізу.

Синтез комплексної сполуки проводили за методикою [3] змішуванням в еквівалентних співвідношеннях водних розчинів кристалогідрату нікелю хлориду  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та нонаметилендіаміну  $(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_9$ . Суміш нейтралізували концентрованою соляною кислотою до  $\text{pH} = 7$ , відфільтро-