

ПРО МЕХАНІЗМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ПЕРОКСИДІВ АЛКІНІВ У ДИМЕТИЛФОРМАМІД-ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

© Пандяк Н.Л., Яцишин М.М., Хмільовська М.І., 2005

Досліджено механізм вольтамперометричного відновлення пероксидів алкінів у диметилформахід-водних розчинах тетраалкіламонієвих солей на електродах різної природи (Hg, C, Pt, Cu, Fe).

The mechanism of the electrochemical reduction of alkynes peroxides in dimethylformamide water solutions of tetraalkylammonium salts on the electrodes of different natures (Hg, C, Pt, Cu, Fe) have been investigated.

Постановка проблеми. Висока реакційна здатність органічних пероксидів зумовлює їх використання в різних виробничих процесах і, насамперед, в процесах, які відбуваються завдяки генеруванню вільних радикалів в умовах термолізу, фотолізу і окисно-відновних реакцій. Реалізація хімічних перетворень з участю радикалів в полімерному та інших виробництвах вимагає детального дослідження ініціаторів із специфічними властивостями в різних модельних середовищах [1].

Пероксиди алкінів мають перспективу використання у процесах високотермічної переробки полімерів. Вони є ефективними структуруючими агентами поліолефінів, отверджувачами поліефірних смол [2]. Ацетиленові пероксиди промотують адгезію поліолефінів (поліетилен, поліпропілен) до різних металів – міді, алюмінію, заліза, нікелю поліуретана до міді [3].

Цільове застосування органічних пероксидів у різних галузях хімічного виробництва вимагає всебічного вивчення їх властивостей, зокрема оцінки реакційної здатності у певних умовах, а також, що не менш важливо, оцінки їх поверхневої активності залежно від природи середовища.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомі такі аналітичні способи дослідження пероксидних систем, як титриметричні, спектроскопічні, хроматографічні, які стосовно багатофункціональних пероксидних молекул не забезпечують відтворюваних результатів [4]. Як виявилося [5–9], оптимальними є електрохімічні методи, які, порівняно із спектроскопічними, дозволяють широкий вибір відповідних розчинників для досліджуваних деполаризаторів і дають змогу оцінити реакційну здатність пероксидів у різних модельних системах. Окрім цього, можна змінювати матеріал електрода залежно від електрофільності пероксидних груп [10]. Полярографія є універсальним методом аналізу складних органічних сполук: пероксиєфірів, гідропероксидів, діацилів, а також їхніх сумішей [6, 7]. Цей метод успішно був використаний для дослідження ацетиленвмісних пероксидів [10].

Об'єкти дослідження – пероксиди алкінів формули $(\text{CH}_3)_3\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}\cdot\text{CR}$, де $\text{R} = -\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (I), $-\text{C}(\text{O})\text{ONa}$ (II), $-\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$ (III).

Мета роботи – дослідження механізму вольтамперометричного відновлення деяких ацетиленових пероксидів у різних модельних системах.

Розроблені вольтамперометричні методики кількісного аналізу –О–О– груп пероксидів і на цій основі методики дослідження їх реакційної здатності як у різних хімічних процесах, так і їх активності у електрохімічних перетвореннях [5, 8].

Характер катодного відновлення пероксидів алкінів визначається не лише структурою молекули та природою поверхні, а завжди істотно залежить від властивостей всіх компонентів цієї системи, тобто від протогенності розчинника, природи фонового електроліту тощо. Протогенність середовища, з одного боку, може зумовлювати розподіл електронної густини в молекулах з кисневмісними групами, викликаючи зміну реакційної здатності –О–О– зв'язку. З іншого боку, змінювати механізм процесу, особливо за наявності протонакцепторних продуктів тієї чи іншої реакції [11].

В умовах легкого протонування при переході від диметилформамідних до диметилформамід-водних розчинів (15 об. % води) (табл. 1), рН знижується від 6.75 до 6.25, простежується зміна параметрів електрохімічного відновлення пероксидів алкінів на РКЕ та твердих електродах. Характер вольтамперограм в основному залишається без змін. Однак в апротонному середовищі відновлення натрієвої солі 4-метил-4-трет.-бутилперокси-2-пентинової кислоти на РКЕ описується однією хвилею, яка ускладнена адсорбційним максимумом, додатки води до 5 об. % подавляють адсорбційний максимум катодного струму. Подальше збільшення вмісту води вище 15 об. % спричиняє диференціацію хвиль відновлення адсорбованих і неадсорбованих молекул.

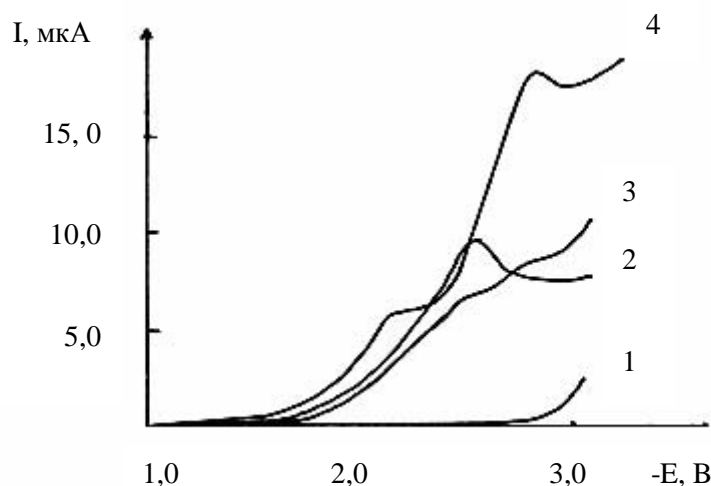


Рис. 1. Полярограми пероксидів алкінів:
1 – фон, 2 – II, 3 – I, 4 – III. Фон – 0,3М (C₂H₅)₄ NClO₄
в ДМФА-H₂O, C_{ден.} = 3,0 · 10⁻³ М. Вміст H₂O, об. %: 1 – 15; 2 – 10; 3 – 5; 4 – 0

Аналогічний ефект роздвоєння вольтамперної хвилі у разі підвищення протогенності середовища від 5 до 15 об. % спостерігається під час відновлення кислоти та її солей на мідному електроді. На вольтамперограмі простежується дві хвилі з різницею потенціалів півхвиль $\Delta E_{1/2} \approx 0,20$ В (табл. 1).

Аналіз концентраційних залежностей (рис. 2) і залежностей струмів від висоти ртутного стовпа, а також швидкості обертання електроду (рис. 3) дають змогу зробити висновок, що природа струмів не змінюється із зміною протогенності середовища. Природа струмів відновлення, що описуються першою хвилею вольтамперограми, є дифузійною, а другою хвилею – адсорбційною.

З підвищенням протогенності середовища процес електрохімічного відновлення пероксидів полегшується (табл. 1).

За значеннями знижень струмів відновлення пероксидів на ртутній поверхні можна роздільно оцінити вплив цього фактора як на дифузійні, так і на адсорбційні струми. Очевидно, у випадку дифузійних струмів ці зниження зумовлені зміною в'язкості середовища, з одного боку (табл. 2), та асоціативних взаємодій, з іншого. Прогнозована депресія струмів для таких систем за рахунок зміни в'язкості середовища могла б становити 8 %. Зниження, розраховані на основі експериментальних да-

них, є більшими, що свідчить про наявність асоціативних взаємодій у розчині. Коефіцієнти дифузії пероксидів алкінів у диметалформамід-водних розчинах становлять $D_I=1,10 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{II}=1,22 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{III}=0,64 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ і є приблизно на $0,7 \approx 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ нижчими порівняно з коефіцієнтами дифузії цих пероксидів у диметилформамідних розчинах.

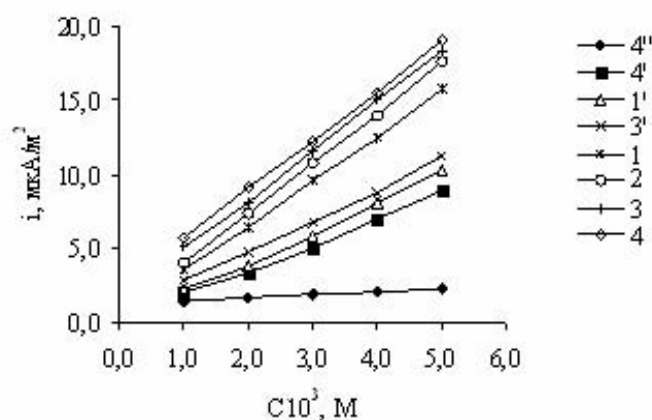


Рис. 2. Концентраційні залежності струмів відновлення пероксиду I на різних ОДЕ: 1 – Pt; 2 – С; 3 – Fe; 4 – Си. Фон – $0,3 \text{ M } (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{ NClO}_4$ в ДМФА (криві 1–4) і ДМФА – H_2O (15 об. %, криві 1', 3', 4', 4''); $n=1000$ об/хв – параметри другої хвилі

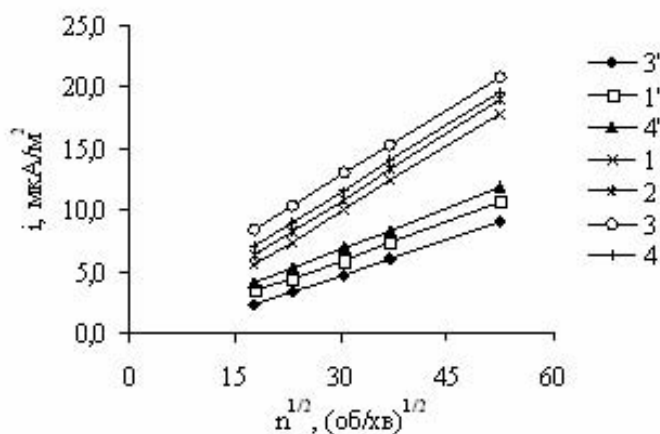


Рис. 3. Залежність струму відновлення пероксиду I від швидкості обертання різних ОДЕ: 1 – Pt; 2 – С; 3 – Fe; 4 – Си. Фон – $0,3 \text{ M } (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{ NClO}_4$ в ДМФА (криві 1–4) і ДМФА – H_2O (15 об. %, криві 1', 3', 4', 4'), $C_{\text{деп.}}=3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Як відомо [11], ДМФА є дуже гідрофільною речовиною, утворює стійкі асоціати з водою складу $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n = 2 \div 4$. Асоціативна взаємодія пероксидів з ДМФА та тетраалкіламонієвими солями підтверджується вимірюванням електропровідності розчинів. Наприклад, при концентрації $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ пероксиду I електропровідність $0,3 \text{ M}$ розчину $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{ NClO}_4$ в ДМФА знижується від $43,0$ до $33,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, пероксиду II, відповідно, до $29,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Протогенність середовища визначає характер процесів не тільки в об'ємі розчинів пероксидів, а й на межі фаз, і цей вплив, у цьому випадку, визначається гідрофільністю поверхні. Нами встановлена залежність змочуваності поверхні ($\cos\theta$) від її природи (табл. 3).

Параметри електрохімічного відновлення пероксидів алкінів в диметилформамід-водних розчинах 0,3 М (C₂H₅)₄ NClO₄ на ОДЕ. C_{деп.} = 3,0·10⁻³ М, n = 1000 об/хв

Пероксид	Електрод	ωH ₂ O, об. %	Перша хвиля			Друга хвиля		
			-E _{1/2} , В	i, мкА/м ²	b, мВ	-E _{1/2} , В	i, мкА/м ²	b, мВ
I	Hg*	0	2,24	2,3	280	2,74	0,6	220
		5	2,12	2,1	270	2,71	0,6	210
		10	2,14	1,9	250	2,72	0,5	200
		15	2,14	1,8	260	2,70	0,5	190
	C	0	1,64	11,6	170	–	–	–
		5	1,64	10,1	180	–	–	–
		10	1,62	9,7	160	–	–	–
		15	1,60	9,1	160	–	–	–
	Fe	0	1,15	11,9	150	–	–	–
		5	1,14	8,8	180	–	–	–
		10	1,13	7,7	170	–	–	–
		15	1,14	7,1	200	–	–	–
	Cu	0	1,44	12,0	180	–	–	–
		5	1,18	6,6	200	1,42	2,7	220
		10	1,15	5,9	210	1,43	2,5	240
		15	1,13	5,5	210	1,43	2,2	240
II	Hg*	0	2,18	2,6	280	–	–	–
		5	2,17	2,5	270	–	–	–
		10	2,12	2,0	260	2,56	0,7	–
		15	2,10	1,8	270	2,49	0,6	–
	C	0	1,70	12,0	240	–	–	–
		5	1,60	11,4	190	–	–	–
		10	1,57	10,1	180	–	–	–
		15	1,57	9,7	190	–	–	–
	Fe	0	1,39	12,9	200	–	–	–
		5	1,40	10,3	250	–	–	–
		10	1,35	9,5	260	–	–	–
		15	1,36	8,3	280	–	–	–
	Cu	0	1,47	12,4	200	–	–	–
		5	1,25	7,5	190	1,46	2,4	220
		10	1,23	7,2	230	1,45	2,0	240
		15	1,23	7,0	240	1,44	1,9	250
III	Hg*	0	2,08	2,2	250	2,60	3,6	130
		5	2,09	2,0	230	2,58	3,1	140
		10	2,10	1,08	260	2,57	2,9	140
		15	2,11	1,07	270	2,57	2,8	150
	C	0	1,69	18,9	170	–	–	–
		5	1,65	17,5	160	–	–	–
		10	1,61	17,1	150	–	–	–
		15	1,60	16,6	150	–	–	–
	Fe	0	1,40	19,6	190	–	–	–
		5	1,36	19,0	210	–	–	–
		10	1,32	17,6	220	–	–	–
		15	1,32	16,2	210	–	–	–
	Cu	0	1,42	19,3	180	–	–	–
		5	1,14	16,7	170	–	–	–
		10	1,10	15,7	190	–	–	–
		15	1,13	14,6	190	–	–	–

* Ртутний крапельний електрод, S_{ел} = 3,04·10⁻⁶ м².

В'язкість диметилформамід-водних розчинів 0,3 М (C₂H₅)₄NCIO₄

ω _{H₂O} , об, %	17	15	10	5	2	0
ν · 10 ² , Ст	2,1 556	2,0506	1,7560	1,5970	1,4230	1,0963

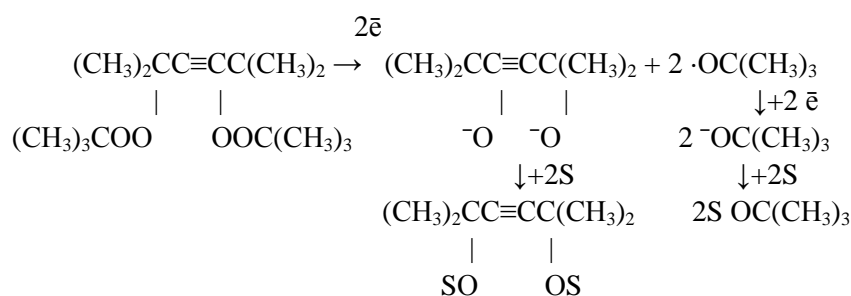
Таблиця 3

Змочуваність різних поверхонь водою

Поверхня	C	Hg	Fe	Cu	Al
Cosθ	0,31	0,17	0,45	0,52	0,47

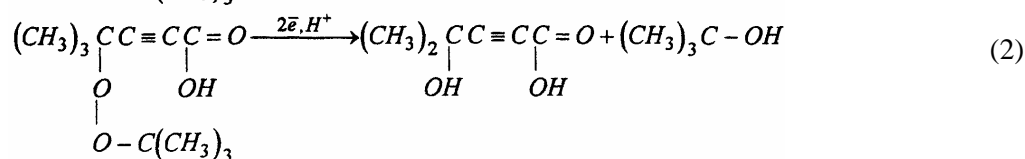
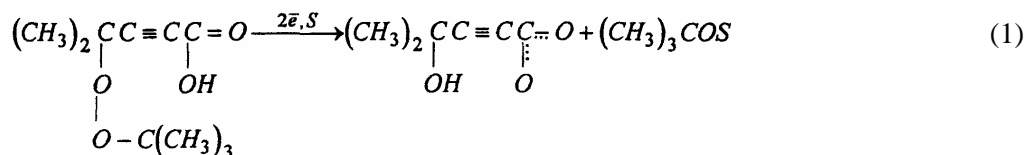
Як бачимо, на поверхнях з вищою гідрофільністю депресія струмів є більша практично вдвічі (табл. 1). Це є додатковим доказом того, що вольтамперна хвиля описує одночасно два процеси відновлення пероксидів в адсорбованому і неадсорбованому стані.

Ймовірно, 2,5-диметил-2,5-дитретбутилперокси-3-гексин відновлюється так:



де S – реагент, здатний взаємодіяти з продуктом приєднання електрона.

Дещо менший вплив протогенності середовища на реакційну здатність пероксиду I в катодному перетворенні зумовлений внутрішньомолекулярним протонуванням продукту реакції (1). Тому підвищення протогенності середовища зумовлює лише зміну механізму протонування (2):



Як встановлено, хвиля відновлення пероксиду I на РКЕ при потенціалах -2,72 В та хвиля відновлення III пероксиду з $E_{1/2} = -2,19$ В, а також хвилі відновлення пероксидів I ($E_{1/2} = -1,42$ В), II ($E_{1/2} = -1,46$ В) на мідному електроді відповідають відновленню цих сполук в адсорбованому стані. Отже, вплив протогенності середовища на відновлення адсорбованих молекул можна відслідкувати саме на основі аналізу залежностей параметрів цього процесу від протогенності середовища.

Як бачимо, з підвищенням вмісту води простежується депресія адсорбційних струмів, процес електрохімічного відновлення полегшується (табл. 1). У випадку адсорбційних струмів вплив протогенності неоднозначний: необхідно враховувати переструктуризацію середовища, насамперед зміни асоціативних взаємодій поляризованих молекул у полі подвійного електричного шару, з одного боку, та гідрофільності поверхні, з іншого.

Одним з вирішальних факторів у побудові подвійного електричного шару є природа катіона фонового електроліту. При використанні як фонових диметилформамідних розчинів тетраалкіл-

амонієвих солей відновлення пероксидних груп описується двома хвилями, але параметри цього процесу дещо змінюються при переході від $(C_2H_5)_4NClO_4$ до $(C_4H_9)_4NClO_4$ (табл. 4).

Таблиця 4

**Параметри полярографічного відновлення пероксидів алкінів
у диметилформамід-водних розчинах 0,3М $(C_4H_9)_4NClO_4$, $C_{dep.} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ М**

Пероксид	ω_{H_2O} , об. %	Перша хвиля			Друга хвиля		
		$-E_{1/2}$, В	I, мкА	b, мВ	$-E_{1/2}$, В	I, мкА	b, мВ
II	0	2,04	8,7	190	–	–	–
	15	2,01	8,5	200	2,47	1,4	220
III	0	1,96	8,3	220	2,40	11,2	170
	15	1,91	8,0	230	2,37	10,8	180

Вказані катіони утворюють на поверхні електрода поверхневі шари, які спряжено розчиняють в собі молекули пероксиду і, тим самим, спричиняють відповідно до своєї маси, більше або менше концентрування деполаризатора і наближення його до поверхні електрода. У зв'язку з чим відновлення полегшується $\approx 0,2V$ із одночасним зростанням струму відновлення при переході до диметилформамідних розчинів $(C_4H_9)_4NClO_4$. Подано модель ефективно діє за певних концентрацій фонового електроліта – $(0,2-0,3)M$, при яких встановлюються незмінні значення струму.

Природа катіона визначає ліофільність приелектродного розчину, тому протогенність середовища по-різному впливає на параметри катодного відновлення пероксидів. Зі збільшенням протогенності середовища зсув $E_{1/2}$ в анодний бік є більшим у випадку $(C_2H_5)_4NClO_4$ порівняно з $(C_4H_9)_4NClO_4$, практично, втричі.

Хоча протогенність та природа катіона фонового електроліта мають превалююче значення у процесах катодного відновлення пероксидів алкінів, однак модель не вичерпується врахуванням цих факторів. Слід зазначити, що природа аніона фонові солі може значною мірою визначити характер досліджуваного процесу. Наприклад, при використанні 0,3М розчинів $(C_2H_5)_4NI$ характер вольтамперограми змінюється, відновлення $-O-O-$ груп описується єдиною дифузійною дво-електронною хвилею.

Висновки. Отже, реакційна здатність органічних пероксидів у процесах катодного перетворення залежить від природи кожного компонента середовища, а також від їх взаємного впливу при одночасній присутності. Зміна протогенності середовища зумовлює зміну певних параметрів систем. Залежно від природи електрохімічного перетворення $-O-O-$ зв'язку визначальними стають різні фактори: у випадку дифузійного механізму – зміна в'язкості середовища та асоціативні взаємодії, у випадку адсорбційного механізму, насамперед, гідрофільність електродної поверхні.

1. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – М., 1985. 2. Litvin J., Veacham H. // *Modern plastics*. – 1965. – Vol. 43, № 11. – P. 133–135. 3. А.с. 1769972. Способ соединения плёнки из полиофилена с изделием из меди / С.С. Песецкий, А.И. Кузавков, А.П. Ювченко, С.В. Авчук, К.Л. Мойсейчук // *Открытия. Изобрет.* – 1992. – № 39. 4. Антоновский В.Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М.: Химия, 1978. – С. 250–307. 5. Горбачевська Х.Р., Шварчовська Н.Л., Яцишин М.М., Міліянчук Х.Ю. Вольтамперометричний аналіз пероксидів алкінів // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 1999. – № 1. – С. 94–96. 6. Яцишин М.Н., Горбачевская К.Р., Пандяк Н.Л., Ковбуз М.А. Термическая устойчивость и полярографическое восстановление пероксиэфиров о(м)-карборан-1-карбоновых и бензойной кислот // *Журн. общ. химии*. – 2004. – Т. 74. – Вып. 4. – С. 620–627. 7. Горбачевская К.Р., Ковбуз М.А., Логинова Н.Н., Подлесская Н.К. Полярографическое определение пероксидных групп в иницилирующих системах на основе β -оксиэтил-трет.бутилпероксида // *Журн. аналит. хим.* – 1990. – Т. 45. – С. 1670–1672. 8. Шварчовская Н.Я., Горбачевская К.Р., Яцишин М.Н., Ковбуз М.А., Дикусар Е.А. Полярографическое восстановление ацетиленовых диалкилпероксидов // *Журн. общ. химии*. – 1997. – Вып. 5. – С. 829–832. 9. Яцишин М., Холод Г., Ювченко А. Електрокатілярні дослідження розчинів органічних пероксидів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хіміч.* – 2000. – Вып. 39. – С. 321–326.

10. Пандяк Н., Яцишин М., Горбачовська Х. Електрохімічне дослідження складних ацетиленвмісних пероксидних ініціаторів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хіміч. – 2002. – Вип. 42. – С. 62–65. 11. Ковбуз М.О., Артим І.І., Горбачевська Х.Р., Твардовська О.О. Комплексоутворення диацильних пероксидів і перефірів в розчинниках різної природи // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хіміч. – 1983. – Вип. 31. – С. 38–43.

УДК 548.736.4

Д.О. Березюк, Р.Р. Оленич, Л.Д. Чорнобривець*
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин
*Львівський національний університет імені Івана Франка

СИСТЕМИ {PR, GD}–FE–W

© Березюк Д.О., Оленич Р.Р., Чорнобривець Л.Д., 2005

Методами рентгенівського фазового і мікроструктурного аналізів побудовані ізотермічні перетини діаграм стану систем Pr–Fe–W та Gd–Fe–W за 1070 К. У системах знайдено по одній тернарній сполуці $\text{PrFe}_{10,7}\text{W}_{1,3}$ та $\text{GdFe}_{10,68-10,37}\text{W}_{1,38-1,63}$, що кристалізуються у структурному типі ThMn_{12} .

Phase equilibria at 1070 K in the Pr–Fe–W, Gd–Fe–W ternary systems were investigated by means of the X-ray analysis and microscopic analysis. The ternary compounds $\text{PrFe}_{10,7}\text{W}_{1,3}$ and $\text{GdFe}_{10,68-10,37}\text{W}_{1,38-1,63}$ with the structure type of ThMn_{12} have been found.

Постановка проблеми. Ця стаття є продовженням досліджень та побудови ізотермічних перетинів потрійних систем РЗМ–ферум–d-елементи [1, 2].

Експериментальні дослідження Фазові рівноваги у системах Pr–Fe–W та Gd–Fe–W за 1070 К вивчені на 57 та 64 сплавах, відповідно. Зразки одержали сплавленням шихти з компонентів високої чистоти (не менше 0,999 мас. частки основного компонента) у електродуговій печі з застосуванням вольфрамового електрода на мідному охолоджувальному поді в атмосфері очищеного аргону (втрати під час сплавлення не перевищували 1 %). Гомогенізуючий відпал здійснювали у вакуумованих кварцевих ампулах за 1070 К протягом 2 місяців з наступним гартуванням у холодній воді. Рентгенограми порошків сплавів систем одержували в циліндричних камерах Дебая діаметром 57,3 мм на нефільтрованому хромовому K-випромінюванні. Кристалічну структуру сполук вивчали методом порошку (ДРОН-2,0, Fe K α -випромінювання). Уточнення періодів ґратки за дифрактограмою виконували на ПК типу IBM PC з використанням програми CSD [3]. Мікроструктурний аналіз деяких зразків проводили за допомогою мікроскопа МІМ-7.

Подвійні системи Pr–Fe, Gd–Fe, Pr–W, Gd–W, Fe–W, які обмежують досліджувані потрійні системи, вивчені досить повно [4–8]. Для всіх систем побудовано діаграми стану та вивчено кристалічні структури всіх бінарних сполук. У подвійній системі Pr–Fe існують дві сполуки PrFe_2 (стр. тип MgCu_2) та $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ (стр. тип $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$), в подвійній системі Gd–Fe – чотири сполуки GdFe_2 (стр. тип MgCu_2), $\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$ (стр. тип $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$) та GdFe_3 (стр. тип PuNi_3), та $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ (стр. тип $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$). Діаграми стану Pr–W, Gd–W – евтектичного типу, бінарних сполук немає. Діаграма стану Fe–W характеризується утворенням твердого розчину вольфраму в α – Fe та двох фаз Fe_7W_6 (стр. тип Fe_7W_6) та Fe_2W (стр. тип MgZn_2).

Мета роботи. Побудувати ізотермічні перетини діаграм стану систем Pr–Fe–W та Gd–Fe–W за температури 1070 К.

Аналіз останніх досліджень. На підставі даних рентгенофазового та мікроструктурного аналізів побудовано ізотермічні перетини діаграм стану систем Pr–Fe–W та Gd–Fe–W за температури 1070 К.