

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 1,2,4-ТРИАЗОЛА
В ВОДНОЙ СРЕДЕ

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН, **Н. М. АРАКЕЛЯН** и Ю. Б. ВАСИЛЬЕВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Институт электрохимии АН СССР, Москва

Поступило 9 VI 1983

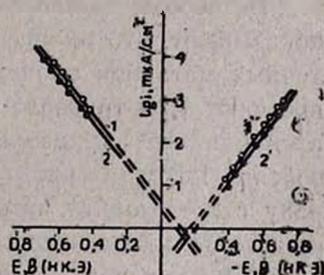
С помощью поляризационных кривых анодного растворения металлов Fe, Cu, Cd, Co, Zn и Ni, катодного выделения водорода и адсорбционных процессов на электродах изучен процесс электрохимической реакции комплексообразования 1,2,4-триазола в водной среде.

Рис. 4, библиографические ссылки 3.

Известен ряд работ по электрохимическому синтезу N-металлзамещенных азольного ряда [1, 2], однако экспериментальные данные о процессе комплексообразования отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению процесса электрохимической реакции образования комплексных соединений металлов с 1,2,4-триазолом в водной среде. С целью определения оптимальных потенциалов анодного растворения исследуемых металлов были сняты поляризационные кривые их растворения, а также катодного выделения водорода в растворе фона в отсутствие 1,2,4-триазола (рис. 1).

Рис. 1. Анодные (1, 2) и катодные (1', 2') поляризационные кривые растворения никелевого электрода (1) и выделения водорода (1') в растворе фона в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моля раствора 1,2,4-триазола (2, 2').



Как видно из рис. 1, на аноде наблюдается растворение никеля до Ni^{2+} , процесс хорошо описывается тафелевой зависимостью с наклоном ~ 170 мВ. На катоде происходит выделение водорода, и зависимость тока от потенциала описывается тафелевской зависимостью с наклоном около ~ 200 мВ.

На никеле устанавливающийся в случае фона стационарный потенциал равен $\sim -0,14$ В и ток коррозии никеля при стационарном потенциале $4 \cdot 10^{-1}$ мкА/см².

Введение 1,2,4-триазола в раствор не приводит к появлению каких-либо новых волн, указывающих на его превращения на катоде. Адсор-

блуждая на поверхности никелевого катода, 1,2,4-триазол вызывает снижение токов выделения водорода примерно равномерный сдвиг катодной кривой выделения водорода в сторону более низких значений токов. Адсорбционный характер влияния

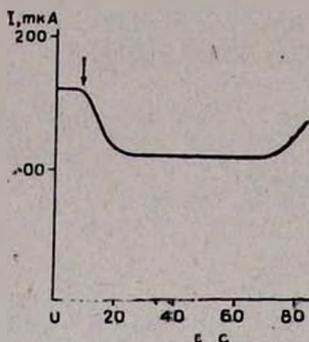


Рис. 2. Влияние $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора 1,2,4-триазола на величину катодного тока.

1,2,4-триазола на процесс катодного выделения водорода на никеле хорошо виден из кривой, представленной на рис. 2.

Сразу после добавления 1,2,4-триазола ток падает по мере его адсорбции на поверхности и достигает некоторого более низкого значения, т. к. разряд ионов водорода или молекулы воды происходит только на той доле поверхности, которая не заполнена адсорбированными молекулами 1,2,4-триазола.

При введении 1,2,4-триазола анодная поляризационная кривая растворения никелевого электрода параллельно смещается в сторону более низких значений токов. Смещение происходит параллельно всей поляризационной кривой. Как видно из рис. 3, снижение скорости растворения никеля происходит в результате адсорбции 1,2,4-триазола. Действительно, хорошо известно, что азотсодержащие соединения часто используются как ингибиторы коррозии [3]. Введение 1,2,4-триазола приводит к снижению скорости растворения никеля, но не тормозит полностью этот процесс, который уже происходит с участием 1,2,4-триазола, адсорбированного на поверхности металла, и с образованием триазолового комплекса данного металла в растворе.

Экспериментальные результаты, полученные для других металлов, показывают, что процесс протекает аналогично. Хотя растворение различных металлов происходит при различных потенциалах, всегда при введении 1,2,4-триазола и других ему подобных веществ наблюдается адсорбция 1,2,4-триазола, приводящая к снижению анодного тока растворения металла (рис. 3) и сдвигу кривой растворения металла в сторону более анодных потенциалов (рис. 4). На анодных поляризационных кривых не наблюдается каких-либо дополнительных волн окисления самого 1,2,4-триазола как на никеле, растворяющемся при анодных значениях потенциала, так и на цинке, растворяющемся при катодных значениях потенциала.

Таким образом, образование комплексов происходит только в результате электрорастворения металла в присутствии лиганда. Сначала происходит адсорбция 1,2,4-триазола с последующим дегидрированием на поверхности металла и образованием комплекса, переходящего в раствор.

Экспериментальная часть

Исследование проводили на импульсном потенциостате ПО-5122 модель 04 с использованием сложного потенциодинамического импульса. Благодаря предварительной обработке поверхности электрода (5 мин при $E_1 = -0,3$ и $E_2 = 0,6$ В) получили хорошо воспроизводимые результаты.

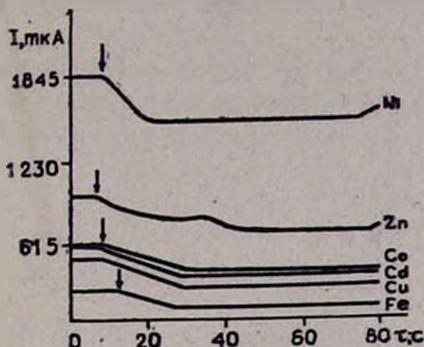


Рис. 3. Влияние $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора 1,2,4-триазола на ток растворения металлов. 1 — Fe, 2 — Cu, 3 — Cd, 4 — Co, 5 — Zn, 6 — Ni, при постоянном потенциале электрода.

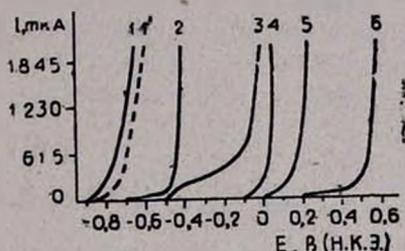


Рис. 4. Анодное растворение металлов в растворе фона (3% водный раствор KCl): 1 — Zn, 2 — Cd, 3 — Co, 4 — Fe, 5 — Cu, 6 — Ni и в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора 1,2,4-триазола (1').

Скорость наложения потенциала выбрали $V = 0,0125$ В с⁻¹. Все потенциалы измерены и приведены относительно насыщенного водного каломельного электрода. Электроды представляли собой торец соответствующего металла, впрессованный в тефлоновые обоймы.

Растворы готовили с использованием бидистиллированной воды и реактивов марки «ос. ч.» и «х. ч.». Фоновым электролитом служил 3% раствор KCl.

1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԻ ՄԵՏԱՂԱԿՈՄՊՈԼԵՔՍԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՍԻՆՏԵԶԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Յու. Բ. ՎԱՍԻԼԵՎ

Ցույց է տրված, որ ելանյութն ադսորբվելով անոդի մակերեսին դեհիդրովում է առաջացնելով անիոն: Միևնույն ժամանակ անոդի պոտենցիալ որոշակի արժեքի պայմաններում տեղի է ունենում մետաղի լուծում և նրա կատիոնների առաջացում, որը էլեկտրոդի մակերեսի վրա միանում է անիոնին և առաջանում 1,2,4-տրիազոլի մետաղալին կոմպլեքսը:

THE REACTION MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF 1,2,4-TRIAZOLE METAL COMPLEXES

K. S. MARGARIAN, S. A. SARGISSIAN, **N. M. ARAKELIAN**
and Yu. B. VASILYEV

It has been shown that the starting material being adsorbed on the surface of the electrode (anods), undergoes dehydrogenation forming the ligand anion.

Under conditions of a definite value of the anode potential metal solution and cation formation take place, simultaneously. The cation then unites with the ligand anion on the electrode surface producing the 1,2,4-triazole metal complex.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецов, Н. Н. Богдашов, Усп. хим., 42, 177 (1973).
2. Н. М. Аракелян, С. А. Папаян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 35, 406 (1982). Электрохим., 19, 940 (1983).
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Богоцкий, З. Ф. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952, стр. 314.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 352—356 (1984 г.)

УДК 542.94.459.547.22

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

XI. ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. М. РОСТОМЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН, В. А. МАТОСЯН
и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 I 1983

Проведено дегидрохлорирование непредельных хлорсодержащих соединений (моногалогид-1,3-бутадиенов, 1,4-дихлор-2-, 3,4-дихлор-1- и 1,3-дихлор-2-бутенов) гидроокисью калия и натрия в моновинилацетилен (МВА) в различных органических растворителях в присутствии четвертичных аммониевых соединений. Наилучшие результаты по выходу МВА в случае α - и β -хлоропренов получаются в бензоле, а в случае дихлорбутенов—в диоксане и диметилсульфоксиде (ДМСО). Наилучшей из четвертичных аммониевых солей оказался катамин АБ.

Табл. 6, библи. ссылок 5.

В предыдущих работах было показано, что дегидрохлорирование α -хлоропрена и 1,4-дихлор-2-бутена в МВА можно осуществить водными растворами щелочей с использованием катализаторов межфазного переноса—катамина АБ [1, 2] и краун-эфиров [3].