

Список використаних джерел

1. Анікін В.Ф., Федько Н.Ф. Синтез проміжних продуктів ацилювання первинних амінів нафталевими ангідридами. *Вісник Одеського національного університету. Серія хімія*. 2003. Т.8. Вип. 7. С.40 – 45.
2. Ведута В., Федько Н. Органічний синтез : навч.-метод. посіб. для здобувачів першого (бакалаврського) рівня освіти за спец. 014.06 Середня освіта (Хімія). Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, ф-т хімії та фармації. Одеса : ОНУ, 2021. 160 с.
3. Федько Н. Ф. Методи синтезу похідних нафталіміду та їх використання як аналітичних реагентів. *Вісник ОНУ*. 2007. Том 12. Випуск 10. С. 82.
4. Федько Н., Ведута В. Синтез продуктів імідування 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів ароматичними амінокислотами : збірник наукових праць: XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 02 червня 2021 року. Львів : Видавництво від А до Я, 2021. С. 347.
5. Федько Н., Анікін В., Ведута В. Шляхи перетворень проміжних продуктів ацилювання первинних амінів нафталевими ангідридами. *Вісник Львівського університету. Серія хімія*. 2010. Вип. 51. С. 196 – 202.

ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЛОГЕНОПОХІДНИХ N-АЛКІЛНАФТАЛІМІДІВ У ВОДНО-СПИРТОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Науменко В. О., Кузнецова Т. Ю., Куленко О. А.

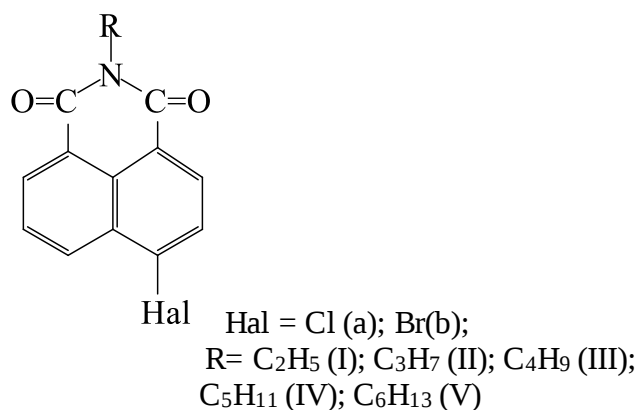
Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка

Полярोगрафія поряд з її застосуванням для якісного і кількісного аналізу успішно використовується для вирішення багатьох інших завдань теоретичної і прикладної органічної хімії: визначення структури та оцінки реакційної здатності деяких з'єднань, спостереження – з автоматичною реєстрацією кривих – за протіканням реакцій, оцінки молекулярної маси полімерів та ін. [6, 7].

Похідні N-алкілнафталімідів представляють інтерес як модельні сполуки для кількісної оцінки впливу замісників, які перебувають у бензеновому ядрі, на реакційну здатність карбонільної групи. Для вивчення реакційної здатності карбонільної групи в зазначених сполуках доцільно було застосувати метод полярोगрафії, так як в більшості випадків спостерігається пряма залежність між електрохімічною і хімічною реакційними властивостями цієї групи [1 – 5].

Нашим завданням було вивчення особливостей електрохімічного відновлення цих сполук полярोगрафічним методом, а також дослідження впливу природи і положення замісників у бензеновому ядрі і впливу алкільних радикалів (R) на реакційну здатність

карбонільної групи. З цією метою ми вивчили електрохімічне відновлення галогенопохідних *N*-алкілнафталімідів загальної формули (А) в водно-спиртових розчинах.



Усі алкіл похідні нафталіміду в водно-етанольних розчинах на фоні (C₄H₉)₄NBr (0,02 моль/л) утворюють дві приблизно рівні по висоті полярографічні хвилі електрохімічного відновлення. Для з'ясування природи граничного струму були вивчені його залежність від концентрації деполяризатора і висоти ртутного резервуара. У всіх випадках граничний струм лінійно залежить від концентрації деполяризатора і кореня квадратного з виправленої висоти ртутного резервуара, що є підтвердженням дифузійної природи граничного струму.

Для першої хвилі залежність $\lg(i/i_d - i)$ від E має лінійний характер. Тангенс кута нахилу в цих координатах при цьому дорівнює $\sim 0,050 - 0,060$. Це вказує на те, що перша хвиля відповідає одноелектронному процесу. На відміну від першої, для другої хвилі лінійної залежності в зазначених координатах не спостерігається, має місце злам, що може бути пояснено зміною рН в приелектродному шарі за рахунок зменшення концентрації іонів H⁺ у зв'язку з участю їх в електродному процесі на першій і другій стадіях відновлення.

Для з'ясування питання про кількість електронів [1, 2, 3], які беруть участь в електрохімічному процесі, були розраховані константи дифузійного струму $K_{\text{диф.}}$ (1), (2), (3):

$$K_{\text{диф.}} = \frac{I_{\text{диф.}}}{C \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}} \quad (1)$$

де $K_{\text{диф.}}$ – константа дифузійного струму; $I_{\text{диф.}}$ – дифузійний струм (мкА); C – концентрація речовини (ммоль/л); m – маса капіляра (мг/с); τ – час капання каплі (с).

$$I_{\text{диф.}} = 607 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \quad (2)$$

де D – коефіцієнт дифузії (см²/с); n – число електронів.

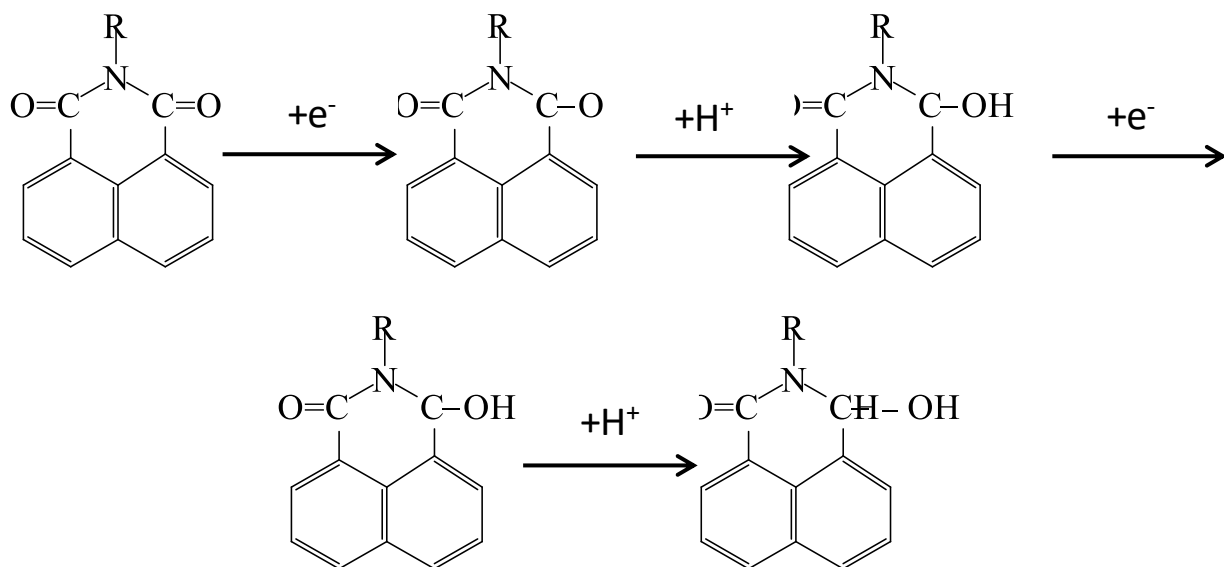
$$n = \frac{I_{\text{диф.}}}{607 \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}} \quad (3)$$

Результати підтвердили припущення, що процес електрохімічного відновлення незаміщених *N*-алкілнафталімідів йде в 2 стадії з сумарним використанням двох

електронів. Кількість електронів, розрахована за рівнянням Ільковича [6], узгоджується з висновком про одноелектронні процеси як для перших, так і для других хвиль [7].

Оскільки при електрохімічному відновленні незаміщених *N*-алкілнафталімідів спостерігаються тільки дві одноелектронні хвилі, ми вважаємо, що в розглянутих умовах відновлення на першій стадії піддається C=O група.

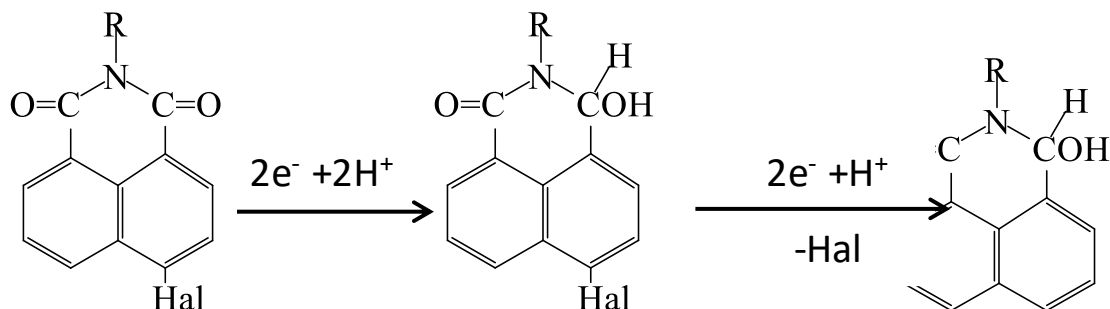
Відновлення карбонільної групи відбувається з участю двох електронів і двох протонів, електрохімічний процес може бути представлений схемою:



Таким чином, відновлення карбонільної групи відбувається у дві стадії.

На першій стадії електрохімічного відновлення електрон приєднується до атому вуглецю карбонільної групи з утворенням відповідного аніон-радикала. На другій стадії відбувається приєднання другого електрона з попередньою про тонізацією аніон-радикала на поверхні електроду. Кінцевим продуктом реакції є *N*-алкілгідроксинафталімідин [1 – 5].

Для галогенопохідних *N*-алкілнафталімідів спостерігається три хвилі відновлення: перша і друга хвилі відповідають відновленню карбонільної групи, а третя хвиля відповідає відновленню зв'язку C – Hal, яке відбувається по загальноприйнятому механізму:



Введення замісників в бензенове ядро *N*-алкілнафталімідів призводить до зміни величини електронної густини на атомі вуглецю карбонільної групи, що відбивається на значеннях $E_{1/2}$ для перших хвиль (таблиця 1.).

Усі атоми галогенів в ароматичному ядрі виявляють негативний індукційний ефект і позитивний ефект. Введення атомів Хлору і Броду в пара-положення призводить до зміщення хвилі в позитивну область потенціалів, що обумовлено сильним –I-ефектом галогенів.

Таблиця 1.

Полярнографічні характеристики деяких похідних *N*-алкілнафталімідів.

№	$E_{1/2}$			$K_{\text{диф.}}$		
	1 хвиля	2 хвиля	3 хвиля	1 хвиля	2 хвиля	3 хвиля
I	0,88	1,13		1,3	1,3	
I a	0,75	1,03	1,17	1,3	1,5	2,0
I b	0,75	1,03	1,19	1,3	1,3	1,95
II	0,88	1,16		1,45	1,25	
II a	0,76	0,97	1,14	0,45	0,7	1,22
II b	0,78	1,04	1,23	1,45	1,55	2,15
III	0,9	1,15		1,4	1,4	
III a	0,65	0,97	1,17	1,2	1,6	1,9
III b	0,78	1,05	1,16	1,35		
IV	0,92	1,18		1,35		
IV a	0,81	1,19		1,325		
IV b	0,79	1,05	1,21	1,45	1,5	2,3
V	0,95	1,16		1,15	1,15	
V a	0,79	1,05	1,2	1,45	1,025	2,0
V b	0,79	1,05	1,22	1,4		2,0

Експериментальна частина.

У нашому дослідженні використовувався електронний полярнограф LP-7 [24]. Ртутний капаючий електрод мав наступні характеристики: $m=1,55$ мг/с, $\tau=3,5$ с (за відсутності поляризації); $m=1,55$ мг/с, $\tau=2,6$ с (при $E = -1,6$ В). Висота ртутного стовпа 40 см. Дослідження проводили в термоелектролітичній комірці при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. У якості фону використовували розчин $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ (0,02 моль/л) у 85% водному етанолі. Етанол очищали за методикою [6, 7].

Досліджували етанольні розчини речовин, що мають концентрацію $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Значення потенціалів півхвиль віднесені до водного насиченого каломельного електроду.

Кількість електронів, що споживаються при відновленні однієї молекули речовини, розраховували за рівнянням Ільковича, використовуючи значення коефіцієнта дифузії, обчислені із значень коефіцієнта дифузії халкона у водному етанолі [1]. На основі отриманих експериментальних даних можна сформулювати наступні висновки:

1. При електрохімічному відновленні галогенопохідних *N*-алкілнафталімідів, які містять замісники в пара-положенні нафталенового кільця, у всіх випадках на першій стадії відновлення піддається карбонільна група.
2. Встановлена лінійна залежність величини потенціалу напівхвилі першої хвилі відновлення карбонільної групи *N*-алкілнафталімідів від σ^0 -констант відповідних замісників. Природа граничного струму в усіх випадках обумовлена дифузією деполяризатора до поверхні ртутного капаючого електроду.

3. Заміщення атома гідрогена в імінній групі на вуглеводневий радикал майже не впливає на $E_{1/2}$ хвилі, замісники в положеннях 4 нафталенового кільця зміщують $E_{1/2}$ першої хвилі відповідно до значень σ -констант Гаммета замісників.
4. Введення атомів Хлору і Брому в пара-положення призводить до зміщення хвилі в позитивну область потенціалів, що обумовлено сильним $-I$ -ефектом галогенів.

Список використаних джерел

1. Анікін В.Ф., Федько Н.Ф. Синтез проміжних продуктів ацилювання первинних амінів нафталевими ангідридами. *Вісник Одеського національного університету. Серія хімія*. 2003. Т.8. Вип. 7. С.40 – 45.
2. Ведута В., Федько Н. Органічний синтез : навч.-метод. посіб. для здобувачів першого (бакалаврського) рівня освіти за спец. 014.06 Середня освіта (Хімія). Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, ф-т хімії та фармації. Одеса : ОНУ, 2021. 160 с.
3. Федько Н. Ф. Методи синтезу похідних нафталіміду та їх використання як аналітичних реагентів. *Вісник ОНУ*. 2007. Том 12. Випуск 10. С. 82.
4. Федько Н., Ведута В. Синтез продуктів імідування 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів ароматичними амінокислотами : збірник наукових праць: XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 02 червня 2021 року. Львів : Видавництво від А до Я, 2021. С. 347.
5. Федько Н., Анікін В., Ведута В. Шляхи перетворень проміжних продуктів ацилювання первинних амінів нафталевими ангідридами. *Вісник Львівського університету. Серія хімія*. 2010. Вип. 51. С. 196 – 202.
6. Інструментальні методи хімічного аналізу : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів» / уклад. Л.М. Спасьонова, В.Ю. Тобілко, І.В. Пилипенко. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 69 с.
7. Зінчук В.К. Фізико-хімічні методи аналізу. Львів : ЛНУ, 2008. 362 с.

ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ І МОЛІБДЕНУ

¹Новоселова І. А., ¹Кулешов С. В., ¹Омельчук А. О., ²Соловйов В. В.

¹Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України

²Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка

Карбіди молібдену та вольфраму широко використовують у промисловості як конструкційні та інструментальні матеріали, що здатні працювати при високих температурах та навантаженнях в агресивних середовищах. Крім цього, вказані карбіди мають високу електропровідність, що забезпечує їм перспективу використання в сучасних електрокаталітичних процесах [1]. Для поліпшення функціональних можливостей матеріалів на основі зазначених карбідів необхідні нові методи їхнього синтезу. Привабливі перспективи вирішення зазначеної проблеми спроможний забезпечити високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС) у розплавлених сольових електролітах.