

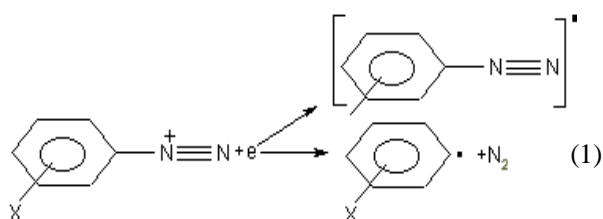
УДК 541.49

Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, О.Б. Перевізник

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ СОЛЕЙ АРЕНДІАЗОНІЇ З МЕТАЛАМИ

Досліджено хімічну взаємодію металів і склографіту з бензендіазоній тетрафторборатом (ДАС) в апротонному середовищі. Виявлено, що при контакті металічних зразків Pt, Au, Ag, Pd, V, склографіту з розчинами ДАС помітних змін у розчині чи на поверхні металічної фази не спостерігається, тоді як у випадку Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Li, Na, Zn має місце інтенсивне виділення N_2 , зміна кольору від світло-жовтого до червоного із різними відтінками і зменшення маси металічного зразка. Взаємодія міді з ДАС контролювалась абсорбційною спектроскопією в УФ і видимій області, гравітаметрично по зменшенню маси міді та волюмометрично за зміною об'єму N_2 , що виділявся. На підставі одержаних кінетичних даних, ІЧ-спектроскопії та Х-променевої спектроскопії запропоновано механізм розчинення.

В останні 10 років для цілей модифікації поверхні вуглецю, металів і напівпровідників широко використовується хімія діазоз'єднань. Генерування реакційно здатних інтермедіатів із арилдіазонієвих солей можливе шляхом електрохімічного відновлення, термолізу, фотолізу чи радіолізу, дії хімічних відновлювачів. Електрохімічне відновлення солей бензендіазонію проходить через стадію утворення бензенієвих вільно радикальних частинок або дедіазотуванням з утворенням фенільних радикалів [1]:



Вільнорадикальні частинки легко взаємодіють з компонентами розчину, між собою, а також з матеріалом електрода. Нітренієві та фенільні радикали при їх взаємодії з вихідними йонами, а також пряма і перехресна рекомбінація їх може привести до утворення дифінілу, оліго- і полімерних аддуктів [2, 3]. Модифікацію поверхні металів, вуглецю, напівпровідників можна здійснити без електрохімічного індуктування відновлення солей арендіазонію. Відновлюючі властивості притаманні дрібнодисперсним частинкам сажі [4], очищеній поверхні Si, GaAs, Pd [5], Ni, Fe, Zn [6], Fe, Zn, Cu, Ni і склографіту [7], заліза у кислому і нейтральному водному розчинах діазонієвих солей $^+N_2ArBF_4^-$, де $Ar = C_6H_5, C_6H_4Br, C_6H_4(CH_2)_2CH_3$ і C_6H_4COOH [8], міді та алюмінієвим сплавам [9], катодно активованій поверх-

ні платини [10], графітізованому вуглецю [11]. Більше того, як вперше виявили Белянжер зі співробітниками, модифікація поверхні вуглецевої сажі та міді можлива *in situ* під час синтезу солей діазонію без їх виділення [12, 13]. Маючи сильно виражені окиснювальні властивості, ДАС активно взаємодіють з перехідними металами, що може привести до безпосереднього зв'язування органічних молекул з поверхнею металу внаслідок утворення зв'язку C–Me [14].

Особливе місце серед перехідних металів належить міді, яка, як відомо, каталізує багато реакцій з участю ДАС. Реакції заміщення діазогрупи на галоген (реакція Зандмеєра (Sandmeyer reaction) [15], галоген-алкілювання ненасичених сполук (реакція Мервейна) (Meerwein reaction) [16] каталізуються сполуками Cu (I). Більше того, як вперше виявив Людвіг Гатерман (Ludwig Gattermann), утворення хлорбензену з бензендіазоній хлориду каталізується свіже приготовленим порошком металічної міді [1].

Не дивлячись на велике число досліджень з модифікації поверхні проміжними продуктами відновлення солей арендіазонію, багато проблем залишились не з'ясованими. Природа середовища, що є важливим фактором редокс-процесу, досліджена недостатньо з наголошенням лише на відмінностях водного і апротонного середовищ. Концентраційні межі взятої для модифікації ДАС обмежуються мілімолями.

Мета даної роботи — з'ясування проблеми модифікації металів продуктами хімічного відновлення бензендіазоній тетрафторбориду.

Досліджувались наступні метали: Ag, Al, Au, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Na, Ni, Pd, Pt, а також склографіт. Використовували ацетонітрил і

Т а б л и ц я 1

Вплив металічної фази на зміну кольору розчину 0.1 М $C_6H_5N_2BF_4$ в ацетонітрилі (час контакту розчину з металічними пластинками ($S=2\text{ см}^2$) 4 год)

Металічна фаза	Колір розчину	Металічна фаза	Колір розчину
Fe	Інтенсивний червоний	Ga	Зелений
V	Світло-жовтий	Mg	Оранжевий
Pd	Темно-жовтий	K	Жовто-зелений
Pt	Світло-жовтий	Na	Темно-червоний (інтенсивне виділення газу)
Ni	Рожевий	Li	Зелений (інтенсивне виділення газу)
Ag	Світло-жовтий	Ca	Червоний
Au	Світло-жовтий	Cu	Інтенсивний темно-червоний
Cr	Салатовий		
In	Світло-жовтий		

N-метил-2-піролідіон марки Aldrich. Диметилсульфоксид марки х.ч. очищали перекристалізацією при 10 °С, диметилформамід — перегонкою з дефлегматором з 10 теоретичними тарілками і відбирали фракцію, що кипіла в межах 149—151 °С. Чистота металів була не нижчою за 99.99 %. Синтез і очистку бензендіазоній тетрафторбориду (БДБ) здійснювали за методикою, описаною в роботі [17].

Кінетику взаємодії БДБ з металами вивчали спектрофотометрично за зміною інтенсивності смуги поглинання розчину БДБ при λ_{max} 260 і 420 нм у залежності від часу контакту розчину з металічною фазою. Спектри реєструвалися спектрофотометром Spescord 40. Швидкість розчинення металів також визначали за зменшенням маси металічної пластинки, яка контактувала з розчином БДБ. Структуру монокристала одного з кінцевих продуктів взаємодії БДБ з міддю попередньо вивчали фотометодом, а для її розшифрування використовували дифракційний масив, отриманий на монокристалічному дифрактометрі ДАРЧ-1. ІЧ-спектри зразків у вигляді таблеток з KBr одержували на спектрофотометрі Bruker IFDFTIR instrument у межах від 5000 до 400 см^{-1} .

Відновленню арендіазонієвих катіонів передє адсорбція на поверхні металу чи графіту. Енергія взаємодії в адсорбційному комплексі залежить від природи і стану поверхні адсорбента, типу і позиції замісника у фінальному кільці солі ДАС, природи середовища, температури, а в еле-

ктрохімічному відновленні — від величини електродного потенціалу. Якщо енергія зв'язку С–Ме в адсорбційному комплексі співрозмірна з енергією кристалічної ґратки металу, то можливе пряме перенесення електрона до частинок адсорбату з розчиненням–йонізацією металічної фази. У протилежному випадку перенесення електрону можливе лише при накладанні потенціалу від зовнішнього джерела. У цьому контексті адсорбенти можна розділити на "інертні" — Pt, Au, Ag, Pd, V, склографіт і "активні" — Cu, Al, Zn, Fe, Mg, In, Ga, лужні і лужно-земельні елементи.

Феномен розчинення–йонізації металів при їх контакті з розчинами ДАС нами досліджувався детально. Зовнішнім індикатором розчинності металу була зміна кольору розчину, що контактував з металічною фазою. Незмінюваність світло-жовтого кольору вихідної солі ДАС свідчить про відсутність взаємодії у досліджуваній системі.

Вплив природи металічної фази на зміну кольору розчину ДАС в ацетонітрилі представлено в табл. 1. Оскільки початковий розчин $C_6H_5N_2BF_4$ був світло-жовтого кольору, то можна констатувати, що металічні V, Pt, Ni, Ag і Zn є неактивними у відновленні ДАС. Якісні досліди по впливу природи розчинника проводили з мідною пластинкою площею 2 см^2 (табл. 2). Як видно з таблиці, у водних, бутилакрилатних та змішаних водно-етанольних (1:1) розчинах колір розчину ДАС при

Т а б л и ц я 2

Вплив природи розчинника на зміну кольору 0.1 М розчину $C_6H_5N_2BF_4$ при контакті з мідною пластинкою ($S = 2\text{ см}^2$) на протязі 4 год

Розчинник	Колір розчину
Вода	Безбарвний
Ацетонітрил	Темно-червоний
N-метилпіролідіон	Бурий
Диметилформамід	Темно-червоний
Диметилсульфоксид	Темно-червоний
Ацетон	Червоний
Діоксан	Сіль не розчинилася
Вода—етанол (1:1)	Рожевий
Бутилакрилат	Світло-рожевий

контакті його з мідною пластинкою не змінюється, а, отже, і розчинення Cu не відбувається.

З метою одержання кількісних даних про перетворення в системі розчин ДАС—металічна фаза проводились досліді по зміні маси металічної пластинки в залежності від тривалості її контакту з розчином ДАС. Зменшення маси мідної пластинки тим більше, чим вища концентрація ДАС у вихідному розчині. На рис. 1 приведені дані по розчиненню мідної пластинки в розчинах ДАС різної концентрації в ацетонітрилі. Розраховані по нахилу кривих швидкості розчинення металічної міді показують, що збільшення концентрації ДАС у 5 разів приводить до збільшення швидкості розчинення у 37 разів.

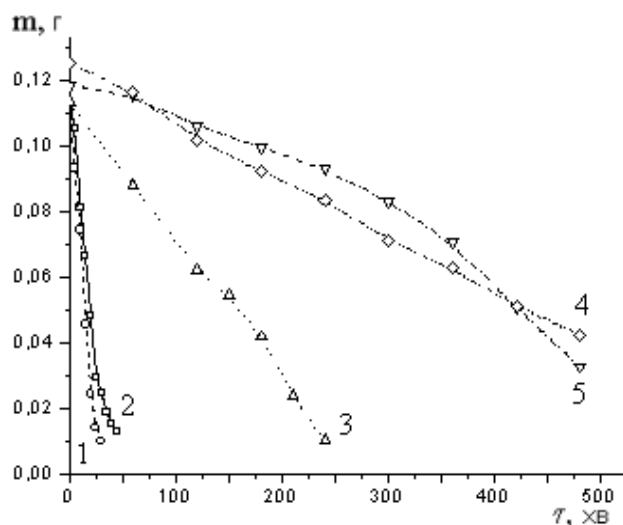


Рис. 1. Залежність зміни маси мідної пластинки від часу в розчині ацетонітрилу: 1 — 0.25; 2 — 0.2; 3 — 0.15; 4 — 0.1; 5 — 0.05 М ДАС.

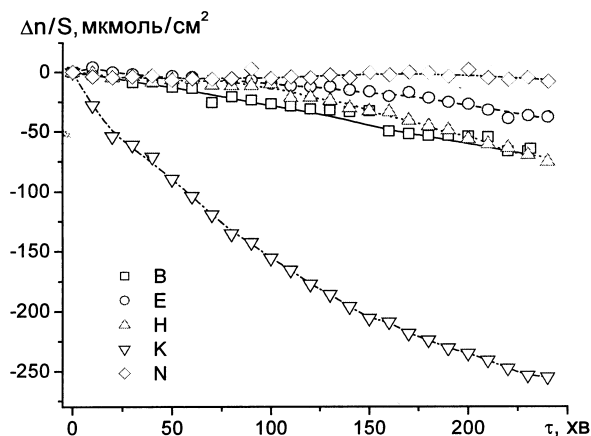


Рис. 2. Залежність швидкості зміни маси мідної пластинки від природи розчинника при концентрації ДАС 0.1 М.

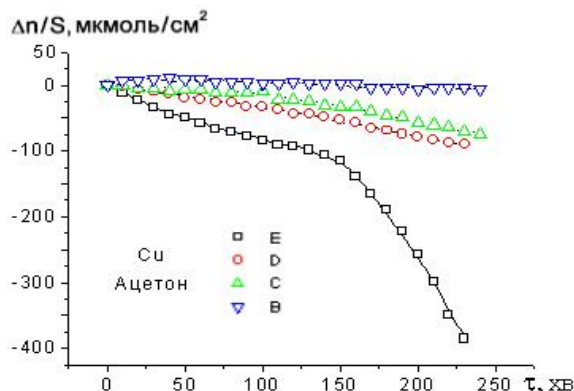


Рис. 3. Залежність швидкості зміни маси мідної пластинки в розчинах ДАС різної концентрації в ацетоні.

Досліджувався також вплив природи розчинника на швидкість розчинення міді. Виявилось, що найбільша швидкість розчинення має місце в ацетонітрилі, а найменша — в N-метилпіролідоні (рис. 2). Однак при концентраціях ДАС 0.2 М найвища швидкість втрати маси мідної пластинки спостерігається для ацетонових розчинів (рис. 3). Процес розчинення металів окисленням ДАС досліджувався нами за допомогою абсорбційної електронної спектроскопії. Досліді були організовані таким чином, що металічна пластинка із заданою площею поверхні поміщалась у розчин ДАС в кварцевій кюветі. Розчин вихідної солі ДАС характеризується максимумом поглинання при 260 нм в ацетонітрилі і 262 нм в етанолі (рис. 4, а, б). При контакті з металічною міддю інтенсивність смуг поглинання закономірно зменшується з часом. Контактуювання розчину ДАС із металічними Zn і Fe, навпаки, приводить до збільшення інтенсивності смуг поглинання із максимумом при 260 нм (рис. 5) із часом. Зменшення інтенсивності поглинання у випадку мідної пластинки легко пояснюється зменшенням концентрації вихідної солі арендіазонію внаслідок взаємодії її з металічною міддю. Зростання ж інтенсивності смуги поглинання ($\lambda=260$ нм) у випадку Zn і Fe, можливо, зумовлене продуктами взаємодії, які поглинають світло у тій самій області, що і вихідна сіль ДАС. Одночасно з цим появляється нова смуга поглинання в області 420—432 нм, яка, очевидно, може бути віднесена до продуктів взаємодії металу з ДАС. Оптична густина в області максимуму зменшується при зниженні концентрації ДАС у вихідному розчині (рис. 6). При цьому спостерігається тенденція до зміщення максимуму поглинання в короткохвильову область (гіпсохром-

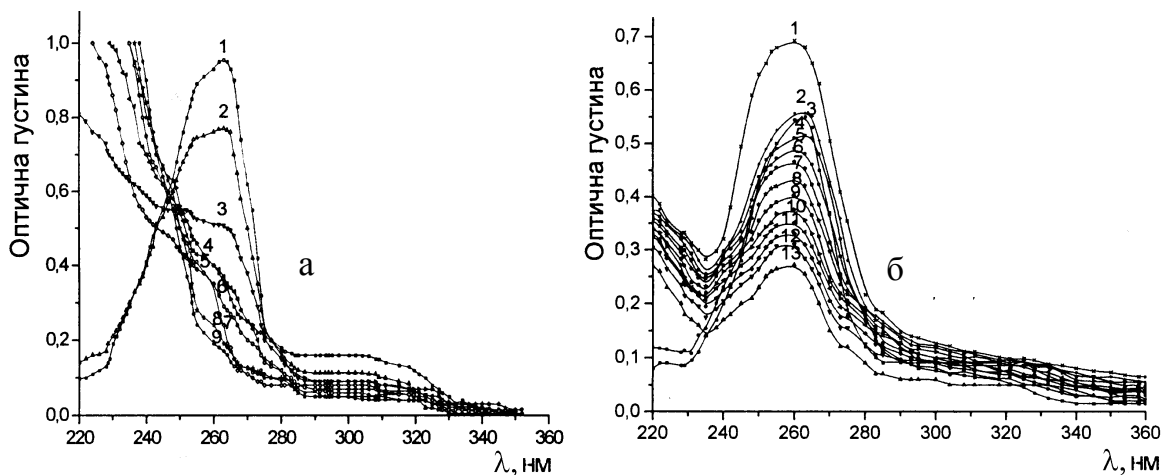


Рис. 4. Зміна оптичної густини з часом при контакті з металічною міддю розчинів ДАС в ацетонітрилі (а) і в етанолі (б). Час реакції (хв) після змішування компонентів: а — 1 — 0 (перед змішуванням); 2 — 1.0; 3 — 5.5; 4 — 9.1; 5 — 14.0; 6 — 20.5; 7 — 26.15; 8 — 31.5; 9 — 55.15; б — 1 — 4.15; 2 — 8.0; 3 — 0.35; 4 — 0 (перед змішуванням); 5 — 13.0; 6 — 17.0; 7 — 20.4; 8 — 24.15; 9 — 28.25; 10 — 32.15; 11 — 36.0; 12 — 40.15; 13 — 45.0. Концентрація розчину $C_6H_5N_2BF_4$ в обох випадках $5 \cdot 10^{-4}$ М.

ний зсув) при зменшенні концентрації ДАС у вихідному розчині. Смуга поглинання при 420—432 нм відповідає комплексу міді у нижчих ступенях окиснення на зразок комплексу Cu (I) з *o*-фенантраліном [18].

Феномен розчинення-йонізації металів під впливом ДАС в ацетонітрильних розчинниках зумовлений високим окиснювальним потенціалом ДАС. Діазогрупа, з'єднана з ароматичним кільцем $[ArN \equiv N]^+$, являє собою унікальне утворення із специфічним розподілом електронів, яке зумовлює високу реакційну здатність арендіазонієвих солей у різноманітних хімічних реакціях, включно із взаємодією з металами. Швидкість гетерогенної реакції відновлення ДАС залежить від величини площі контакту металічної фази з розчином. Тому збільшення площі поверхні шляхом заміни монолітної фази — мідної пластинки — на дрібнодисперсний порошок має своїм наслідком різке збільшення швидкості реакції. Якщо повне розчинення мідної пластинки досягається за 8—10 год, то при використанні мідного порошка при таких же масових співвідношеннях компонентів реакція закінчується за 10 хв. Реакція супроводжується інтенсивним газовиділенням. Бурхливе виділення газу спостерігається зразу ж після додавання розчину ДАС до порошка, яке з часом сповільнюється повністю і закінчується через 8—10 хв. Кількість міді, яка провзаємодіяла з ДАС, становила 70 % від взятої до реакції при мольному співвідношенні Cu : ДАС, рівному 0.7:1, то-

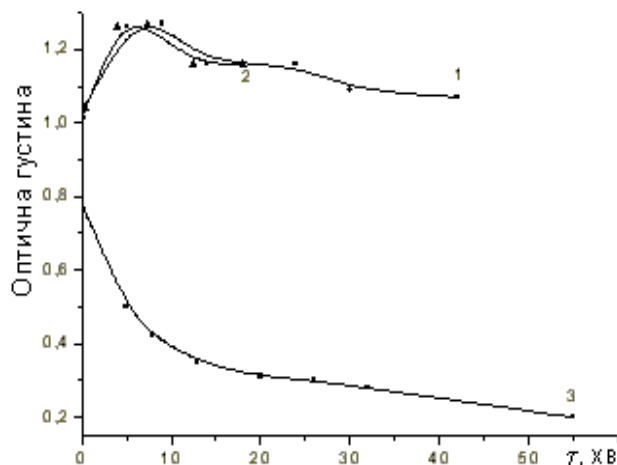
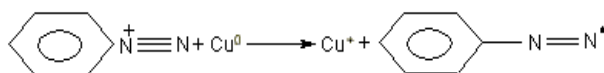


Рис. 5. Зміна оптичної густини розчинів ДАС при контакті з Zn (1), Fe (2) та Cu (3).

бто при надлишку ДАС. Характерно, що кількість бензендіазоній тетрафторборату, яка провзаємодіяла з міддю, визначена за величиною об'єму виділеного азоту (68.7 %). Непрореагована мідь просто залишилась, тоді як ДАС витратилась повністю, бо помітних кількостей вихідної ДАС у розчині не виявлено. З цього можна заключити, що тільки приблизно 70 % від взятої кількості ДАС дедіазотується при відновленні металічною міддю:



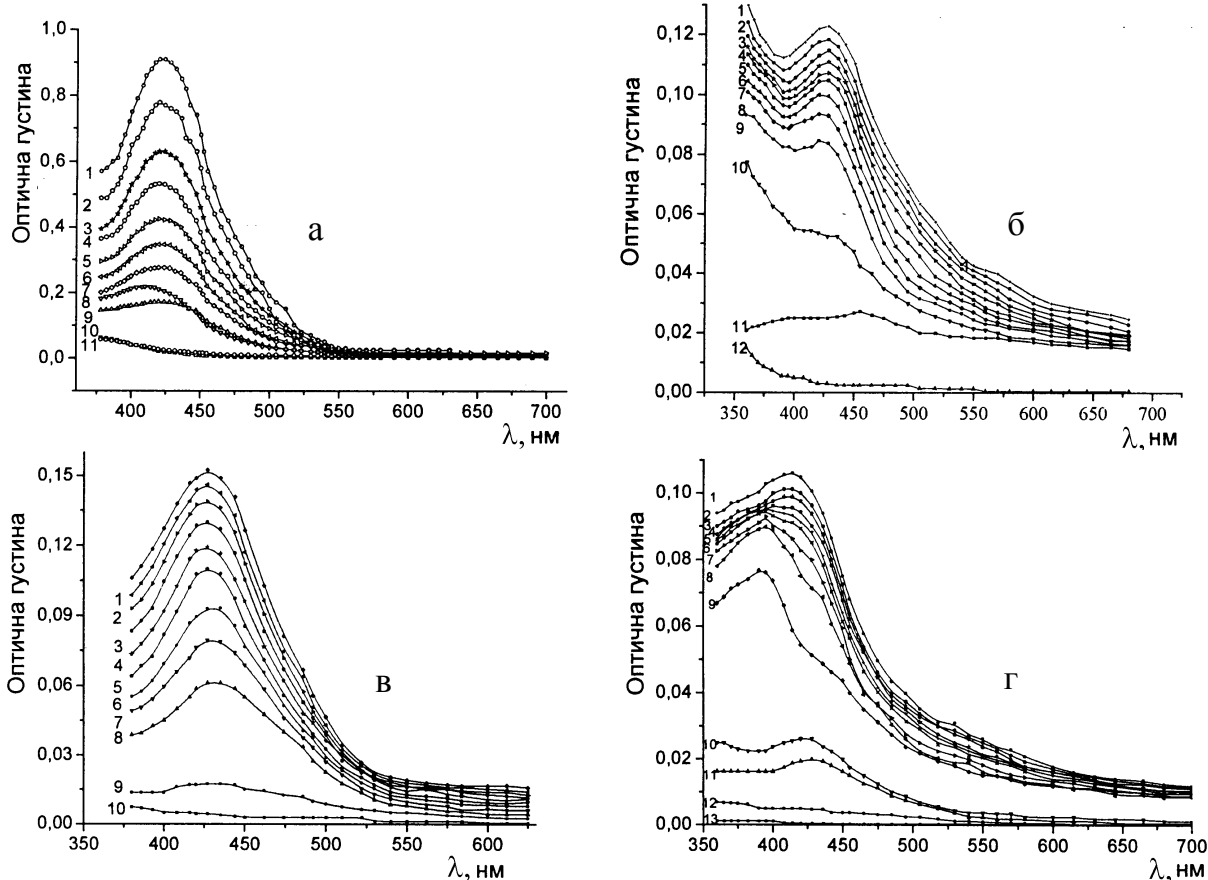
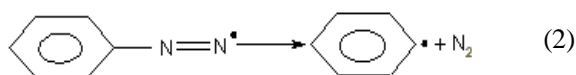


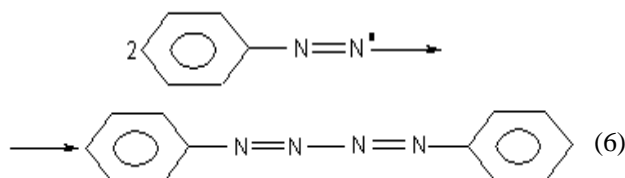
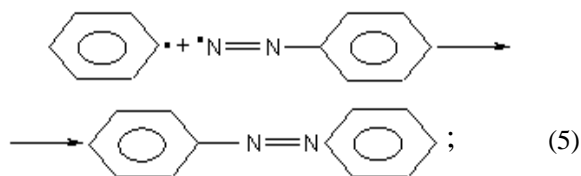
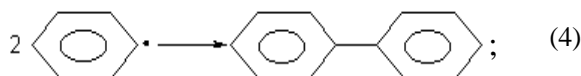
Рис. 6. Зміна оптичної густини розчину в часі при різних початкових концентраціях ДАС у вихідному розчині: 0.1 (а), 0.02 (б), 0.01 (в) і 0.005 М (г). Час реакції (хв) після змішування компонентів: а — 1 — 49.0; 2 — 43.2; 3 — 36.5; 4 — 30.4; 5 — 26.0; 6 — 21.2; 7 — 17.5; 8 — 12.1; 9 — 8.2; 10 — 4.4; 11 — 0 (перед змішуванням); б — 1 — 36.07; 2 — 32.26; 3 — 26.0; 4 — 22.0; 5 — 19.28; 6 — 16.25; 7 — 13.06; 8 — 10; 9 — 6.5; 10 — 3.36; 11 — 0.15; 12 — 0 (перед змішуванням); в — 1 — 28.3; 2 — 22.25; 3 — 18.0; 4 — 14.2; 5 — 12.05; 6 — 9.45; 7 — 7.2; 8 — 4.2; 9 — 0.15; 10 — 0 (перед змішуванням); г — 1 — 49.35; 2 — 43.1; 3 — 36.0; 4 — 30.0; 5 — 23.15; 6 — 19.4; 7 — 16.1; 8 — 13.0; 9 — 9.55; 10 — 6.05; 11 — 3.15; 12 — 0.15; 13 — 0 (перед змішуванням).



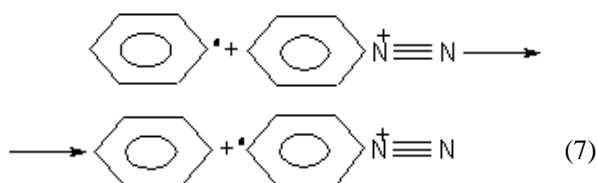
Фенільні радикали можуть рекомбінувати між собою з утворенням дифенілу:



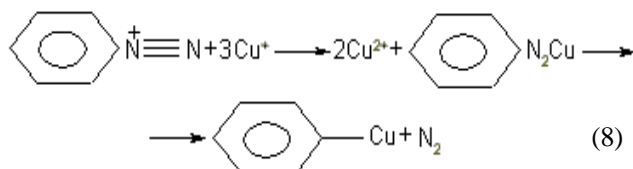
Діазонієві і фенільні радикали можуть прямо або перехресно рекомбінувати між собою, взаємодіяти з металічною міддю, розчинником або вихідною ДАС. Внаслідок прямої і перехресної рекомбінації може утворюватись біфеніл, азобензен, діазобензен:



Димерні продукти (5) і (6) були виявлені Коґеном (Kohen) із співробітниками при відновленні 4-нітробензендіазоній тетрафторборату перхлоратом тетракіс (ацетонітрил) мідь (I) $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{-Cu}^+\text{ClO}_4^-$ в ацетонітрилі [19]. Утворенням азо- і діазобензену і пояснюється спостережуваний нами факт неучасті в реакції дедіазотування 30 % ДАС. Фенільні радикали, будучи високо реакційноздатними, можуть відщеплювати водень від молекул розчинника з утворенням бензену. В середовищі ацетонітрилу ця реакція протікає з незначною швидкістю внаслідок малої рухливості атомів водню в метильній групі. Однак при заміні ацетонітрилу на тетрагідрофуран може утворюватись ArH з 30 %-м виходом [12]. Не виключена також реакція арильних радикалів з катіонами бензендіазонію. Наприклад, фенільні радикали можуть відщеплювати водень у пара-позиції катіону ДАС:



Реакції з участю арендіазонієвих радикалів катіонів, як нами було показано раніше, можуть привести до утворення полімеру [2]. Йони Cu (I), що утворились внаслідок взаємодії ДАС з металічною міддю (реакція (4)), можуть далі відновлювати вихідну ДАС з утворенням арилміді:



Як вважають автори [19], високі концентрації йонів Cu (I) сприяють утворенню азобензену, тоді як при високих концентраціях ДАС переважно утворюється дифеніл. Утворенню дифенілу сприяють також високі концентрації фенілдіазокатіонів. З іншого боку, йони міді (I) легко утворюють комплекси з різними лігандами. Так були синтезовані і встановлена кристалічна структура комплексів Cu (I) з ацетиленом [20] і пропаргіловим спиртом [21], 4,5-диметил-2-фенілфосфаріном [22], стиреном [23], біядерні комплекси з 1,2,4-трифосфоліом [24], азофеніном [25]. Факт комплексоутворення через це треба враховувати в реакціях з участю йонів Cu (I). Лігандами у комплексах мо-

жуть бути азотовмісні компоненти: молекули розчинника (ацетонітрил), неведіазотовані продукти відновлення діазосолі — азо- і діазобензени.

З метою з'ясування механізму розчинення-йонізації міді окисленням ДАС досліджувались продукти реакції. Не дивлячись на видимі зміни, які відбуваються в системі при контакті розчину ДАС із металічною міддю, ІЧ-спектри вихідної солі і утвореного продукту відрізняються не так вже і суттєво (рис. 7). Валентні коливання діазогрупи у вихідній ДАС характеризуються смугою поглинання, яка центрується при 2290 cm^{-1} . При віднов-

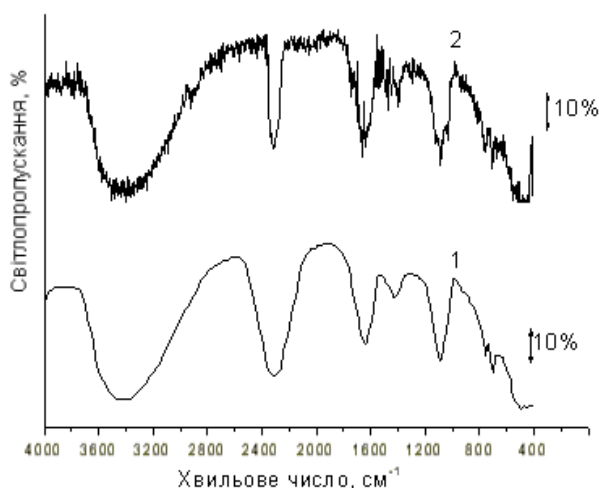


Рис. 7. ІЧ-спектри: 1 — бенздіазоній тетрафторборату; 2 — продукту розпаду бенздіазоній тетрафторборату в ацетонітрильному розчині на поверхні металічної міді.

ленні ДАС діазогрупа зазнає трансформацій з вивільненням азоту або утворенням азо-угруповання. Іншими словами, в продуктах реакції вона не повинна проявлятися. Однак, як видно з рис. 7 (2), ця смуга дещо звужена, наявна у спектрі нерозчинного продукту реакції. Це можна пояснити тим, що ця смуга не індивідуальна. В цій області поглинають нітрили ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), ізоціанати [26]. До складу продуктів реакції входить також йон BF_4^- , про що можна судити із смуги поглинання при 1050 cm^{-1} , яка ідентична вихідній ДАС. Наявна смуга в області $1610\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ може бути віднесена до коливань азогрупи ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$), але знову ж таки в цю область попадають коливання групи $\text{C}=\text{N}$. З цього можна заключити, що до складу продуктів входять молекули ацетонітрилу, що використовувався як розчинник, та йони BF_4^- . Характерно, що продукт відновлення ДАС металічним лігієм в ІЧ-спектрі не містить смуги поглинання при 2290

см^{-1} , що вказує на відсутність у ньому невідновлених діазогруп і до його складу не входять молекули ацетонітрилу.

Реакційна суміш після закінчення реакції розчинення міді протягом приблизно 24 год залишалась однорідною, а після цього розшарувалась. При повільному випаровуванні розчинника із розчину випадали прозорі кристали невідомої речовини і утворювалась суспензія, дисперсна фаза якої була червоного кольору. Утворені монокристали старанно очищались від нальоту аморфної фази і досліджувались ІЧ-спектроскопічно та рентгенівською дифрактоскопією. Виділити окремо дисперс-

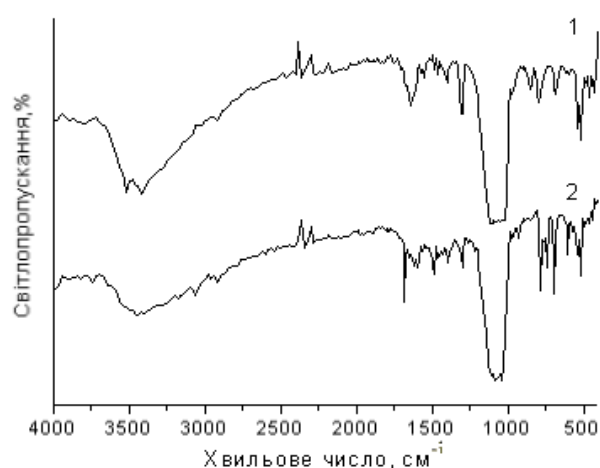
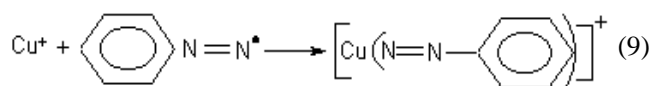


Рис. 8. ІЧ-спектри кристалічної (1) і аморфної (2) фази.

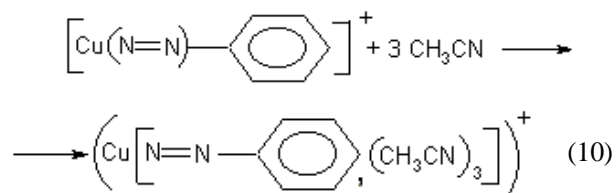
ну фазу, на жаль, не вдалось оскільки при повному випаровуванні розчинника аморфна фаза завжди містила дрібні кристалики кристалічної фази. Через це ІЧ-спектри кристалічної і аморфної фаз мало відрізнялись між собою (рис. 8). Основні відмінності у спектрах спостерігаються в позиції смуг і їх інтенсивності в області $680\text{—}850$ і $1300\text{—}1625\text{ см}^{-1}$. Смуга поглинання при 1600 см^{-1} аморфної фази може бути віднесена до коливальної моди азогрупи $\text{N}=\text{N}$, а смуги при 1300 і 1390 , які наявні у спектрах обох фаз, — до деформаційних коливань $\delta_{\text{C-N}}$. Смуги при 690 , 740 і 780 см^{-1} аморфної фази можуть відповідати асиметричним коливанням групи N-H в ароматичних амінах [27].

Добре оформлений кристал, що мав розмір $5 \times 2 \times 1$ мм, був вибраний для рентгеноструктурних досліджень. Одержаний масив чітких рефлексів дозволив встановити хімічний склад, тип кристалічної ґратки (просторову симетрію) і параметри кристалічної ґратки (дані не наводяться). Вияви-

лось, що структурними підодиницями кристалу є комплекси $\text{Cu}(\text{NCCCH}_3)_4 \cdot \text{BF}_4$. Це добре узгоджується з ІЧ-спектроскопічними даними, де за смугами поглинання були ідентифіковані ацетонітрил і тетрафторборидний аніон. Факт утворення чотирикоординованого комплексу міді (I) вимагає додаткового коментаря. Досліджуючи процес електрохімічного розчинення міді в моноетаноламіні, автори [28, 29] показали, що тетраедрична координація лігандів властива для йонів $\text{Cu}(\text{II})$, де утворюється комплекс $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MEA})_4^{2+}$ (MEA — молекула моноетаноламіну). Для йонів $\text{Cu}(\text{I})$ був виявлений комплекс з координаційним числом 2 — $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MEA})_2]^+$. Координаційне число 2 також має місце у комплексі Cu^{I} з 2,9-диметил-1,10-фенантроліном [30]. Не дивлячись на цю тенденцію, існують і добре вивчені комплекси $\text{Cu}(\text{I})$ з тетраедричною координацією лігандів. Наприклад, з ацетонітрильним лігандом $\text{Cu}(\text{I})$ утворює комплекс $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ [31]. Комплекс $\text{Cu}(\text{NCCCH}_3)_4 \cdot \text{BF}_4$ є основним кінцевим продуктом розчинення міді при окисленні ДАС. На перших порах, як ми вважаємо, утворюється мішаний комплекс $\text{Cu}(\text{I})$, до координаційної сфери якого входять, крім молекул ацетонітрилу, азофенільні радикали. Його утворення можна уявити як результат протікання перетворень:



Оскільки ця реакція відбувається в ацетонітрильному середовищі, то молекули ацетонітрилу взаємодіють з азофенілмідью, яку можна розглядати як комплексну сполуку, доповнюючи координаційну сферу азофенілміді до 4:



Утворення мішаних комплексів Cu^{I} спостерігали Парсонс зі співробітниками, які виділили і ідентифікували комплекс $\text{CH}_3(\text{dpphr})_2(\text{CH}_3\text{CN})_{117} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.3} \cdot \text{ClO}_4$, де dpphr являє собою 6-дифенілфосфіно-2-гідрокси-піридин [32]. Цей комплекс нестійкий і з часом розкладається на кристалічний $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4)$ і аморфний, який, імовірно, є сумішшю димерних і олігомерних азото-

вмісних органічних сполук. Механізм розчинення міді через проміжну стадію утвореного мішаного азофеніл-ацетонітрильного комплексу Cu (I) узгоджується із встановленим нами фактом неповного (70 %) дедіазотування ДАС у процесі її взаємодії із металічною міддю.

РЕЗЮМЕ. Исследовано химическое взаимодействие металлов и стеклографита с бензеназониум тетрафторборатом (ДАС) в среде апротонного растворителя. Обнаружено, что контакт металлических образцов (Pt, Au, Ag, Pd, V) и стеклографита с концентрированным раствором ДАС ($C \geq 0.05$ М) не сопровождается изменением цвета раствора, тогда как в случае Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Li, Na, Zn происходит быстрое изменение цвета раствора, интенсивное выделение N_2 и уменьшение массы металлического образца. Растворение-ионизация металлов детально изучена на примере меди абсорбционной спектроскопией в УФ- и видимой частях спектра, гравитаметрически и волюмометрически. На основании данных кинетики растворения, ИК-спектроскопии и рентгенографии предложен механизм этого процесса.

SUMMARY. The chemical interaction of glassy carbon and metals with benzenediazonium tetrafluoroborate (BDFB) in aprotic medium has been studied. It was found that during contact of metallic samples (Pt, Au, Ag, Pd, V) and glassy carbon with the concentrated ($C \geq 0.05$ M) DAS solution no change of color was observed, while in the case of Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Li, Na, Zn process accompanied by rapid change of the color of the solution, an intensive N_2 release and the decrease of metal specimen weight. The process of metal dissolution-ionization was studied in detail for the copper by ultraviolet and visible absorption spectroscopy, gravimetrically by copper weight loss and volumetrically by the volume of evolved N_2 . A mechanism of process is proposed based on kinetic, IR and X-ray diffraction data.

1. Galli C. // Chem. Rev. -1988. -**88**. -P. 765—792.
2. Kovalchuk E.P., Koslowska Z.E., Lozowiak L., Blazejowski J. // Polish J. Chem. -2000. -**74**. -P. 67—78.
3. Eloffson R.M., Godollah F.F., Schultz K.F., Laidler J.K. // Can. J. Chem. -1984. -**62**. -P. 1772—1774.
4. Pat. US N 6494946. -Publ. 17.12.2002.
5. Liu G., Bocking T., Gooding J.J. // J. Electroanal. Chem. -2007. -**600**. -P. 335—344.
6. Adenier A., Barre N., Cabet-Deliry E. et al. // Surface Sci. -2006. -**600**. -P. 4801—4812.

7. Adenier A., Cabet-Deliry E., Chausse A. et al. // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 491—501.
8. Combelloas C., Delamar M., Kanoufi F. et al. // Ibid. -2005. -**17**. -P. 3968—3975.
9. Hurley B.L., McCreery R.L. // J. Electrochem. Soc. -2004. -**151**. -B252—B259.
10. Ghilane J., Delamar M., Guilloux-Viry M. et al. // Langmuir. -2005. -**21**. -P. 6422—6429.
11. Barriere F., Downard A.I. // J. Solid Stat. Electrochem. -2008. -**12**. -P. 1231—1244.
12. Toupin M., Belanger D. // J. Phys. Chem. -2007. -**111**. -P. 5394—5401.
13. Chamoulaud G., Belanger D. // Ibid. -2007. -**111**. -P. 7501—7507.
14. Zollinger H. Diazo Chemistry I; -Weinheim VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994. -Vol. 273.
15. Galli C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans II. -1981. -P. 1459—1461.
16. Grishchuk B.D., Gorbovoi P.M., Ganushchak N.I., Dombrovski A.V. // Успехи химии. -1994. -**63**. -P. 269—279.
17. Dombrovskiy A.V., Najdan V.M. Organic Chemistry. -Киев: Вышш. шк., 1992. -P. 426.
18. Szczepaniak W. Instrumental methods in chemical analysis. -Warszawa: PWN, 1997.
19. Cohen T., Lewarchik R.J., Tarino J.Z. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -**96**. -P. 7753—7760.
20. Michalichko B.M., Glovijak T., Miskiv M.G. // J. Inorg. Chem. -1995. -**40**. -P. 757—762.
21. Michalichko B.M., Miskiv M.G., Goreshnik E.A. // Coord. Chem. -1999. -**25**. -P. 65—69.
22. Shiatsuka M., Tanamachi T., Urakawa T. et al. // J. Supramol. Chem. -2002. -**2**. -P. 211—217.
23. Harmata M., Ghosh S.K., Barnes Ch.L. // J. Supramol. Chem. -2002. -**2**. -P. 349—351.
24. Al-Kfofoni M.M., Hitchcock P.B., Nixon J.F. // J. Organomet. Chem. -2003. -**665**. -P. 101—106.
25. Frautz S., Rall J., Hartenbach I. et al. // Chem. Eur. J. -2004. -**10**. -P. 149—154.
26. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
27. Alpert N.L., Keiser E.E., Szymanski H.A. Infrared spectroscopy. Theory and practice. -Warszawa: PWN, 1974.
28. Shin C-W., Wang Y-Y., Wan C-C. // J. Appl. Electrochem. -2002. -**32**. -P. 987—992.
29. Shin C-W., Wang Y-Y., Wan C-C. // Ibid. -2008. -**33**, № 5. -P. 403—410.
30. McCall J., Bruce D., Warkman S. et al. // Anal. Chem. -2001. -**73**. -P. 4617—4620.
31. Csoregh I., Kirkegaard P., Norrestam N. // Acta Crystallogr. -1975. -**B31**. -P. 314—317.
32. Parsous S., Pikramenou Z., Solan G.A., Winpenny R.E.P. // J. Cluster Sci. -2000. -**11**. -P. 227—232.