

$$\frac{9}{2} \lg \frac{K_{RCO_3H}^a}{K_{RCO_2H}^a} \text{ і } \frac{9}{4} \lg \frac{K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_3H)CO_3^-}^a}{K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_2H)CO_2^-}^a} - \frac{9}{4} \lg \frac{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot [H^+]^2} \text{ для моно- і}$$

дипероксикислот відповідно.

Видовження карбонового ланцюга пероксикислот супроводжується підвищенням окисно-відновного потенціалу системи (спостерігається зсув його значень у бік додатних величин), що відповідає сильнішому окиснику, як і слід було чекати. Згідно виведених рівнянь (15-16) електродний потенціал системи пероксикислоти зростає пропорційно різниці показників констант дисоціації  $\Delta pK^a$  протонуваних частинок пероксикислоти і відповідної карбонової кислоти.

Таким чином, нами одержані рівняння окисно-відновного потенціалу, які враховують як окисно-відновні, так і протолітичні рівноваги в розчинах моно- і дипероксикарбонових кислот. Виведені рівняння є аналогічними за змістом запропонованим нами раніше у роботі [2], де оперували константами стійкості, і, загалом, мають як теоретичне, так і практичне значення для прогнозування окисаційної здатності різних за природою пероксикарбонових кислот у водних розчинах.

## РЕЗЮМЕ

*Методом потенціометрії вивчена залежність електродного потенціалу розчинів алифатичних моно- та дипероксикарбонових кислот від рН середовища.*

*Виведене рівняння окисно-відновного потенціалу алифатичних моно- та дипероксикарбонових кислот, яке враховує як протолітичні, так і окисно-відновні рівноваги у системі.*

*Показано, що видовження карбонового радикалу пероксикислоти супроводжується підвищенням окисно-відновного потенціалу системи пропорційно різниці показників констант дисоціації окисненої і відновленої форм пероксикислоти відповідно.*

## РЕЗЮМЕ

*Методом потенциометрии изучена зависимость электродного потенциала растворов алифатических моно- и дипероксикарбоновых кислот от рН среды.*

*Выведено уравнение окислительно-восстановительного потенциала алифатических моно- и дипероксикарбоновых кислот, учитывающее как протолитические, так и окислительно-восстановительные взаимодействия в системе.*

*Показано, что удлинение углеводородного радикала пероксикислоты сопровождается повышением окислительно-восстановительного потенциала системы пропорционально разности показателей констант диссоциации окисленной и восстановленной форм пероксикислоты соответственно.*

## SUMMARY

*Dependence of electrode potential of the solutions of aliphatic mono- and diperoxycarboxylic acids on pH medium has been studied by potentiometrical method.*

*An equation of oxidation-reduction potential of aliphatic mono- and diperoxycarboxylic acids has been deduced. It takes into account both protolytic and oxidation-reduction interaction in the system.*

*The lengthening of hydrocarbon radical of peroxyacid has been shown to accompany with increasing of oxidation-reduction potential of system proportionally to the difference of the constant values of dissociation of peroxyacid oxidized and reduced forms respectively.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Блажеєвський Н.Е., Зинчук В.К.// Вестн. Львов. ун-та. Сер. хім. – 1987. – № 28. – С. 59.
2. Блажеєвський Н.Е., Зинчук В.К.// Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64. – № 2. – С. 499.
3. Schneider J., Csanyi L.J.// Acta chim. Acad. Sci. Hung. – 1965. – V. 46. – № 3. – P. 181.

*Поступило до Редакції 14.07.2002 р.*

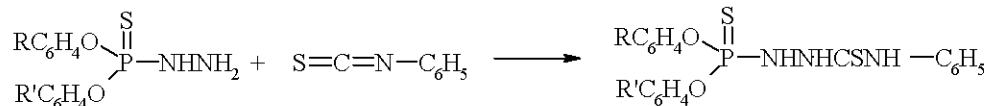
**М.І.Янчук, Л.М. Іванець**

УДК 547.234.1:547.241:541.127

## КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ГІДРАЗИДІВ О,О-ДІАРИЛТІОФОСФОРНИХ КИСЛОТ З ФЕНІЛІЗОТІОЦІАНАТОМ В БЕНЗОЛІ

В даній роботі приведені результати кінетичних досліджень реакцій гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом в бензолі при 25°C з метою з'ясування впливу структурних факторів в молекулах гідрозидів на їх реакційну здатність.

Реакції гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом протікають кількісно і незворотно за схемою:



Кінетика даних реакцій описується рівнянням для незворотніх реакцій другого порядку (першого частинного за гідрозидом і фенілізотіоціанатом), про що свідчить лінійна залежність оберненого значення текучої концентрації від часу.

Константи швидкості ( $k$ ), що розраховані за рівнянням другого порядку, зберігають свою сталість як в ході процесу, так і при різних концентраціях вихідних реагентів і в присутності продуктів реакцій. Значення констант швидкості приведені в табл. 1.

Реакційна здатність гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот в реакціях з фенілізотіоціанатом змінюється симбатно до констант основності гідрозидів. Залежність логарифмів констант швидкості реакцій від констант основності [1] описується рівнянням Бренстеда (1):

$$\lg k = -19.5 \pm 1.97 + 5.91 \pm 0.73 \text{ p}K_a; \quad n 7, r 0.961, s 0.116. \quad (1)$$

Випадки, коли  $\beta > 1$ , зустрічаються досить рідко [2]. Мабуть, однією із причин, що викликає таке зростання величини  $\beta$ , є велика чутливість реакції до впливу середовища, оскільки для характеристики реакційної здатності гідрозидів в бензолі використовувались константи основності, що визначені в 50 %-ному етиловому спирті. Аналогічна картина спостерігається в реакціях гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізоціанатом [3].

При розгляді даних, які наведені в табл. 1, видно, що реакційна здатність гідрозидів О,О-діарилфосфорних кислот значною мірою залежить від природи і місця замісників в ароматичних ядрах. Так, при введенні електронегативного атома хлору в мета-положення реакційна здатність гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти знижується більше ніж в 2 рази, в той же час як електронодонорна метильна група, що знаходиться в пара-положенні, суттєво підвищує реакційну здатність фосфоровмісного гідрозиду в реакції з фенілізотіоціанатом. Це пояснюється тим, що електронодонорні замісники підвищують частковий від'ємний заряд на амінному атомі нітрогену гідрозиду, в результаті чого посилюється атака субстрату нуклеофільним реагентом, яким виступає гідрозид; вплив електроноакцепторних замісників – протилежний. Кількісно вплив замісників на реакційну здатність гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот описується рівнянням Гаммета з використанням констант  $\sigma^{\Phi}$  [4]:

$$\lg k = -4.03 \pm 0.05 - 1.94 \pm 0.24 \Sigma\sigma^{\Phi}; \quad n 7, r 0.962, s 0.115. \quad (2)$$

Таблиця 1

Результати дослідження кінетики реакцій гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот

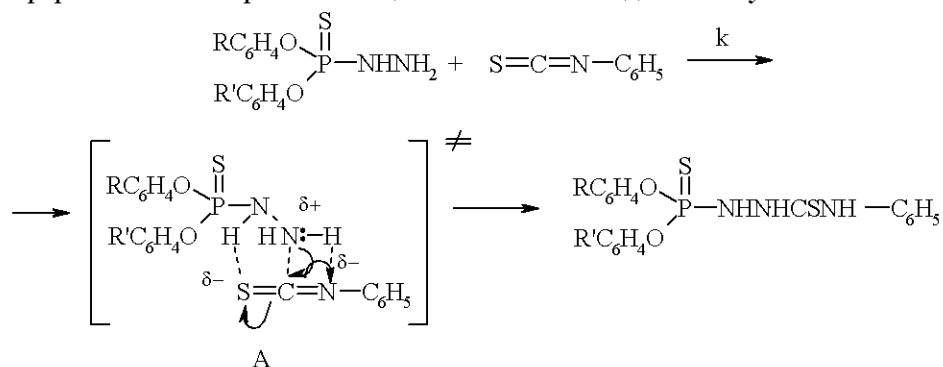
[ $(\text{RC}_6\text{H}_4\text{O})(\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{O})\text{PSNHNH}_2$ ] з фенілізотіоціанатом в бензолі при 25°C

R	R'	$k \cdot 10^4, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	$\text{p}K_a [1]$	$\Sigma\sigma^{\Phi}$
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	$3.90 \pm 0.24$	2.76	-0.28
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	H	$2.39 \pm 0.17$	2.74	-0.20
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	$2.48 \pm 0.19$	2.73	-0.18
H	H	$0.958 \pm 0.029$	2.70	-0.12
H	<i>n</i> -Cl	$0.920 \pm 0.025$	2.68	0.01
<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -Cl	$0.465 \pm 0.014$	2.63	0.14

<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	$0.372 \pm 0.011$	2.58	0.24
--------------	--------------	-------------------	------	------

Як слідує із рівняння (2), ефект замісників біля атома фосфору є адитивним.

Реакції похідних гідразину з ізоціанатами здійснюються шляхом нуклеофільної атаки гідразидом атома карбону ізоціанатної або ізотіоціанатної групи. Бімолекулярне приєднання гідразиду до електрофільного атома карбону ізоціанату відбувається в одну стадію з утворенням в перехідному стані циклічного комплексу [5]. Виходячи із цього, механізм некаталітичного процесу взаємодії гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом можна подати наступним чином:



В реакції утворення тіосемикарбазидів має місце розрив двох зв'язків (N=C і N—H) і утворення двох нових зв'язків (C—N і N—H). Утворення в перехідному стані А нового зв'язку C—N і розрив кратного зв'язку N=C в молекулі фенілізотіоціанату роблять можливим перенос протону від амінової групи гідразиду до ізотіоціанатної групи (утворення нового зв'язку N—H), що і завершує процес утворення тіосемикарбазидів.

#### Експериментальна частина

Бензол для кінетичних досліджень очищали згідно методики [6]. Гідразиди О,О-діарилтіофосфорних кислот синтезували із відповідних хлорангідридів і гідразин-гідрату і очищали за методиками [7, 8]. Фенілізотіоціанат переганяли у вакуумі безпосередньо перед використанням.

Контроль за швидкістю реакцій здійснювали за непрореагованим фенілізотіоціанатом [3, 9]. Досліди проводили в трьохкратній повторності і включали 6 – 8 вимірів, глибина перетворень досягала не менше 80 %. Оцінку точності одержаних результатів здійснювали за допомогою методів математичної статистики (довірлива імовірність 0.95) [10].

#### РЕЗЮМЕ

*Встановлена лінійна залежність логарифмів констант швидкості реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом від констант основності (pK<sub>a</sub>) гідразидів і суми констант σ<sup>φ</sup> для замісників біля атома фосфору гідразидів.*

#### РЕЗЮМЕ

*Установлена линейная зависимость логарифмов констант скорости реакций гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизотиоцианатом от констант основности (pK<sub>a</sub>) гидразидов и суммы констант σ<sup>φ</sup> для заместителей у атома фосфора гидразидов.*

#### SUMMARY

*Linear dependence of logarithms of speed constants of the reaction of O,O-diphenylthiophosphoric acids with phenylisothiocyanate on constants of basicity (pK<sub>a</sub>) of hydrazides and sum of constants σ<sup>φ</sup> for substitutes near the phosphour atom of hydrazides is established.*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Структура и реакционная способность производных гидразина. XXXV. Кинетика реакций гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. орган. химии. – 1974. – Т. 10. – Вып. 11. – С. 2357 – 2360.
2. Хадсон Р.Ф. Простая интерпретация нуклеофильной реакционной способности // Успехи химии. – 1966. – Т. 35. – Вып. 8. – С. 1448 – 1476.

3. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и O,O-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. – 1974. – Т. 44. – Вып. 11. – С. 2424 – 2432.
4. Машуркова Т.А., Кабачник М.И. Применение уравнения Гаммета с константами  $\sigma^{\ddagger}$  в химии фосфорорганических соединений. // Успехи химии. – 1969. – Т. 38. – Вып. 10. – С. 1751 – 1782.
5. Янчук Н.И.  $\alpha$ -Эффект в реакциях гидразидов диарилфосфиновых кислот с фенилизотиоцианатом // Журн. общ. химии. – 1990. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 1033 – 1039.
6. Янчук Н.И., Грод И.Н., Иванец Л.Н. Количественная оценка влияния физико-химических свойств растворителей на кинетику реакций образования фосфорсодержащих семикарбазидов // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72. – Вып. 11. – С. 1889-1894.
7. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых кислот // Журн. общ. химии. – 1973. – Т. 43. – Вып. 10. – С. 2194 – 2198.
8. Klement R., Knollmüller K.O. // Chem. Ber. – 1960. – Bd 93. – S. 1088–1092.
9. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. – 1984. – Т. 45. – Вып. 12. – С. 2663 – 2669.
10. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. – 248 с.

*Поступило до Редакції 8.10.2002 р.*

**О.П.Приймак, В.П. Юган, А.Г.Ахметшина\*, А.Г. Ахметшин**  
\* *Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя*

УДК 543.257.1

## **ВПЛИВ МАТЕРІАЛУ ДРОТУ І СКЛАДУ ПЛІВКИ НА РОБОТУ ТВЕРДОКОНТАКТНОГО КУПРУМСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА**

Особливу групу серед йоноселективних електродів займають електроди типу “покритего дроту” або твердоконтактні електроди. В розробці теорії мембран йоноселективних електродів на базі йонофорів останнім часом надруковано чимало цікавих робіт [1-10]. Значно слабше розроблена теорія твердоконтактних електродів [11,12]. Наші роботи в цій області присвячені розробці нових йоноселективних електродів [13,14], виявленню чинників, що впливають на їх показники [15,16] та їх практичному використанню і застосуванню методів багаточинникового планування експерименту під час обробки результатів аналізів [17-21]. В попередній роботі [14] був запропонований купрумселективний електрод на основі діетилдитіокарбамату цинку як купрумчутливого реагенту модифікуючої плівки мідного дроту. Слід підкреслити, що внаслідок різного механізму утворення потенціалу на поверхні мідного дроту і на модифікованому плівкою електроді, їх поведінка в різних середовищах буде різною, так саме як різними повинні бути області їх використання. Тому в даній роботі мова не йде про порівняння мідного електрода з модифікаціями досліджуваних Cu-селективних електродів. Продовжуючи дослідження за даною тематикою в даній роботі поставлена мета удосконалити конструкцію електрода, вибрати матеріал твердої основи, за допомогою багаточинного математичного планування експерименту знайти оптимальний склад плівки і кращий спосіб її нанесення на основу.

### **Експериментальна частина**

Використовували сульфат купруму (II), ацетат натрію, оцтову кислоту, нітрат натрію, діетилдитіокарбамат цинку ((DDK)<sub>2</sub>Zn) х.ч і ч.д.а, тетрагідрофуран (ТГФ) осч (Acros organics, Бельгія), полівінілхлорид (ПВХ) (Реакім, Росія), діоктилфталат (ДОФ).

Всі розчини солей металів з концентрацією 0.1М і вище готували за точною наважкою, а розчини сульфату купруму (II) з концентраціями  $1 \cdot 10^{-2}$  —  $1 \cdot 10^{-5}$ М послідовним розведенням вихідного  $10^{-1}$ М розчину. Для приготування всіх водних розчинів використовували бідистиллят.

Йоночутливу плівку готували по методиці [14]. Склад плівкоутворюючого розчину: 6 мл ТГФ, (DDK)<sub>2</sub>Zn — 0.001мг (0.1мг), ДОФ — 0.005мл (0.2мл), ПВХ — 0.2г. Для DDK і ДОФ вказані верхній і нижній рівень при математичному плануванні експерименту.

Як тверду основу використовували мідний дріт, його позолочений та посріблений варіанти, графітовий стержень, сталю дротину. Плівкою покривали тільки торцеву поверхню відповідної твердої основи. Бокову поверхню ізолювали парафіном. Для нанесення плівки дріт занурювали в