

следует, что осаждение железа, рения и сплава железо — рений наблюдается в условиях высокой поляризации катода. Разряд ионов железа в сплав проходит при более положительных потенциалах, чем в случае разряда на собственную поверхность, а разряд ионов рения — при более отрицательных. Первый участок поляризационной кривой определяется разрядом ионов водорода в режиме предельного диффузионного тока.

Рентгенографические исследования осадков сплава железо — рений показали, что в области составов, содержащих свыше 20 ат. % рения, осадки имеют аморфное строение. Осадки, содержащие менее 10 ат. % рения имели структуру α -фазы железа.

Таким образом, в результате исследований условий электролиза найдены оптимальные значения температуры, рН раствора, плотности тока и концентраций перрената калия, сернокислого железа и сернокислого аммония для получения аморфного сплава железо — рений.

1. *Электроосаждение* сплава серебро — кобальт / Г. К. Буркат, Н. П. Федотьев, П. М. Вячеславов, К. М. Спиридонова. — Журн. прикл. химии, 1968, 41, № 2, с. 291—295.
2. *Езикян А. Я., Садаков Г. А., Моисеев В. П.* Строение и физико-механические свойства электроосажденных никель — бор сплавов. — В кн.: *Электролитические покрытия сплавами*. М.: МДНТП, 1975, с. 154—159.
3. *Алексеевский Н. Е., Бондарь В. В., Полукаров Ю. М.* Сверхпроводимость медно-висмутовых сплавов. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1960, 38, вып. 1, с. 294—295.
4. *Тараненко Н. И.* Электровосстановление перренат-иона во фторсодержащих электролитах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 1978. — 21 с.
5. *Cote P. I., Capsimalis G. P., Greco V. P.* Electrodeposition of amorphous cobalt rhenium alloys. — J. Electrochem. Soc., 1974, 121, N 6, p. 776—777.
6. *Каданер, Медяник В. Н.* Электролитическое осаждение сплава железо — рений. Л.: ЛДНТП, 1968. — Ч. 2. 81 с.
7. *Greco V. P.* Rhenium alloys with iron group metals: Electrodeposition and properties. — Plating, 1972, 59, N 2, p. 115—124.

ВИНИТИ ГКНТ СССР и АН СССР,
Москва

Поступила 03.10.83

УДК 543.253.001.5:547.15/17

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРИЛСУКЦИНИМИДОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

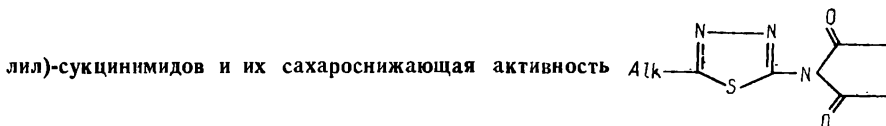
В. А. Шаповалов, В. И. Кабачный, В. А. Васина, В. П. Черных

Полярографические исследования механизма электрохимического восстановления производных 5-алкил-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинаминовой кислоты показали, что эти соединения способны необратимо присоединять два электрона с разрывом связи C—S гетероцикла [1]. Этот вывод был подтвержден результатами полярографирования диметилформамидных растворов модельных веществ, а также данными препаративного электролиза при контролируемом потенциале. Карбонильные группы в молекулах этих соединений не связаны непосредственно ни с реакционным центром, ни между собой и не оказывают заметного влияния на катодное восстановление деполяризатора, проявляя электрохимическую инертность в доступной области потенциалов.

В данной работе в качестве объекта исследования нами были взяты производные N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидов, являющиеся аналогами производных 5-алкил-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинаминовой кислоты [1] с точки зрения электронного взаимовлияния структурных фрагментов и отличающиеся от них тем, что несопряженные карбонильные группы входят в гетероциклическую систему.

В связи с этим интересно было выяснить влияние гетероцикла в боковой цепи производных 1,3,4-тиадиазола, с одной стороны, на их электрохимическое восстановление, а с другой,— на характер связи между значениями потенциалов полуволн и сахароснижающей активностью в ряду изученных соединений.

Основные полярографические характеристики производных N-2-5-(алкил-1, 3, 4-тиадиазо-



Номер соединения	ALK	$-E_{1/2}$, В (отн. н. к. э.)	K_d , мкА·мг ^{-2/3} ·с ^{-1/2} ·ммоль ⁻¹	Снижение сахара в крови (%) под влиянием исследуемых соединений через определенные интервалы времени, ч				
				2	4	6	8	10
1	H	2,08	1,91	0	0	20	30	23
2	CH ₃	2,14	1,92	0	7	1	16	13
3	C ₂ H ₅	2,16	1,91	7	10	17	13	10
4	n-C ₃ H ₇	2,18	1,93	0	0	5	0	9
5	n-C ₄ H ₉	2,14	1,81	3	5	0	0	0
6*	—	—	—	—	—	—	—	—



Полярографические измерения проводили на полярографе LP-7 с ртутным капаящим электродом, характеристики которого при потенциале $-2,50$ В составляли: $m^{2/3}t^{1/6} = 2,73$ мг^{2/3}·с^{-1/2}. Диметилформамид очищали по известной методике [2]. Концентрация фона (тетраэтиламмоний иодистый) составляла $5 \cdot 10^{-2}$ М, а деполяризатора — 10^{-3} М. Кислород из растворов удаляли током водорода, полученного электролитически. Производные 5-алкил-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимиды синтезированы согласно литературным данным [3]. Аналогично было получено модельное соединение VI. Чистоту синтезированных веществ подтверждали данными элементного анализа и ИК-спектров. Сахароснижающую активность определяли по описанной методике [4].

В выбранных условиях N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимиды образуют на полярограммах по одной несимметричной волне. Для наглядности в таблице приведены основные полярографические характеристики N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидов. Анализируя представленные данные, следует обратить внимание на значение констант предельных токов (K_d). Эти величины, рассчитанные с учетом концентрации деполяризатора, оказываются заниженными по сравнению со значениями K_d , характерными для производных 5-алкил-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидовых кислот. Вместе с тем, препаративный электролиз раствора N-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимиды при потенциале площадки предельного тока этого соединения в присутствии 2-метил-1,4-нафтохинона, как и в [1], приводит к посинению раствора, что свидетельствует об образовании в нем продуктов, имеющих в своем составе тиольную группировку [5]. Модельное соединение VI, как специально синтезированное, в котором 1,3,4-тиадиазольный цикл заменен на бензольное кольцо, не проявляет в указанных условиях электрохимической активности и не восстанавливается на катоде в доступной области потенциалов.

Таким образом, приведенные экспериментальные факты подтверждают участие в процессе восстановления на электроде тиадиазольной структуры с разрывом связи С—S.

Для объяснения различий в морфологии полярограмм, а также значений K_d сукцинамидов и сукцинимидов тиадиазольного ряда нами были исследованы полярографические характеристики N-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимида (см. таблицу, соединение I) при различных концентрациях депполяризатора.

На рис. 1 приведена зависимость потенциала полуволны соединения I от логарифма концентрации депполяризатора. Хорошо видна тенденция смещения $E_{1/2}$ в более отрицательную область потенциалов. При

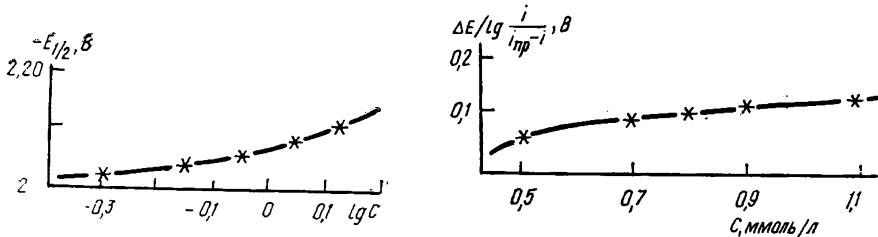


Рис. 1. Зависимость $E_{1/2}$ (относительно н. к. э.) восстановления N-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимида от логарифма его концентрации (в ммоль).

Рис. 2. Зависимость наклона волны восстановления N-2(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимида от его концентрации.

этом имеет место торможение электродного процесса, как и в случае адсорбции продукта электрохимической реакции [6]. Следствием такого торможения является изменение наклона волны при увеличении концентрации восстанавливающегося вещества. Зависимость

$\Delta E/\Delta \lg \frac{i}{i_{np}-i} - C$ для N-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимида (рис. 2) подтверждает такой вывод. Действительно, с ростом концентрации соединения в растворе наклон его волны увеличивается.

Накопление продукта электрохимической реакции на электроде ингибирует процесс восстановления исходной молекулы. Это проявляется в снижении предельных токов депполяризатора по сравнению с теоретически рассчитанными величинами. При значительной адсорбции волна становится асимметричной с тенденцией к разделению, что связано с протеканием электродной реакции на свободной поверхности электрода и на поверхности, заполненной сильно адсорбирующимся продуктом реакции. В этом случае наблюдается также излом на полулогарифмической зависимости.

Полученные экспериментальные данные позволяют установить механизм электрохимического восстановления N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидов в апротонной среде. Он включает двухэлектронный разрыв гетероцикла по связи С—S с последующей адсорбцией образовавшегося продукта, чему способствует увеличение алкильной цепи в пятом положении молекулы депполяризатора.

Найденные полярографические характеристики изученных соединений позволили высказать некоторые соображения относительно связи $E_{1/2}$ с их биологическим (сахароснижающим) действием.

Приведенные в таблице данные по сахароснижающей активности N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидов свидетельствуют об отсутствии прямой взаимосвязи $E_{1/2}$ соответствующих соединений с их гипогликемической активностью.

Такой факт можно, по-видимому, объяснить меньшей стабильностью 1,3,4-тиадиазольного кольца по отношению к нуклеофилам (большей активностью его в реакции электрохимического восстановления) и снижением их сахароснижающего действия по сравнению с соответствующими сукцинамидами, у которых $E_{1/2}$ на $\sim 0,5$ В более отрица-

тельны и для которых была установлена [1] симбатность $E_{1/2}$ и гипогликемического действия. В таком случае с увеличением вероятности восстановительной деструкции N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидов следует ожидать снижения их гипогликемического эффекта. В этом отношении $E_{1/2}$ как критерий электроноакцепторной способности соединений может рассматриваться в качестве предварительного показателя при оценке сахароснижающего действия в данном ряду соединений.

Таким образом, найденные полярографические характеристики N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидов позволили, с одной стороны, установить механизм их электрохимического восстановления, который включает 2-*e*-разрыв гетероцикла по связи C—S с адсорбцией образовавшегося продукта, а с другой — высказать предположение о роли стабильности 1,3,4-тиадиазольного кольца в проявлении гипогликемического эффекта в указанном ряду соединений.

1. *Исследование* полярографического восстановления биологически активных производных 5-метил-1,3,4-тиадиазолилсукцинаминовой кислоты в диметилформамиде / В. А. Шаповалов, В. И. Кабачный, П. А. Безуглый и др.— Журн. общ. химии, 1982, 52, № 2, с. 404—407.
2. *Органические растворители* / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 518 с.
3. *Кретов А. Е., Кульчицкая Н. Е., Мальнев А. Ф.* Изомерия N-арилмаленнимидов.— Журн. общ. химии, 1961, 31, № 1, с. 2588.
4. *Райцис А. В., Устинова А. О.* Ускоренное определение сахара в крови и спинномозговой жидкости толудиновым методом.— Лабораторное дело, 1965, № 1, с. 33—35.
5. *Торчинский Ю. М.* Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков.— М.: Наука, 1979.— 31 с.
6. *Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д.* Полярография в органической химии.— Л.: Химия, 1975.— 252 с.

Харьковский государственный
фармацевтический институт

Поступила 26.11.82

УДК 621.923.76.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФИНА ПРИ ТРАВЛЕНИИ СТАЛИ

И. Д. Вдовенко, Л. И. Вакуленко, Л. А. Яковлева, Л. И. Шеденко,
А. Н. Береславская, В. С. Яценко

При травлении фосфорсодержащих углеродистых сталей образуется газообразный токсичный продукт — фосфин (PH_3). Реакция образования его протекает по уравнению: $2\text{Fe}_3\text{P} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{PH}_3 + 6\text{H}_2$ [1]. Фосфор в сталях может находиться не только в виде фосфидов, но и в состоянии твердого раствора [2]. Восстанавливающийся при коррозионном процессе атомарный водород при низких температурах может вступать во взаимодействие с фосфором: $\text{P} + 3\text{H} \rightarrow \text{PH}_3$ [3]. Возможно, в процессе травления при выделении большого количества водорода и нагреве поверхности имеет место образование фосфина по нескольким механизмам одновременно. Предельно допустимая концентрация фосфина в атмосфере травильных цехов составляет 0,1 мг/м³. Несоблюдение технологического режима может привести к возрастанию содержания фосфина в воздухе над ванной до 25—30 мг/м³. Количество выделяющегося фосфина определяется количеством растворившегося металла, выделяющегося водорода и агрессивностью среды.

Применение ингибиторов позволяет регулировать скорость суммарного коррозионного процесса, а также количество выделяющегося водорода. В результате можно достичь уменьшения выделения фосфина. Цель данной работы — выяснить влияние органических ингибиторных