

УДК 542.06+544.653.1+546.05+546.72+546.74+546.76+546.82+546.881

**Н.Н. Костюк<sup>1</sup>, Т.А. Дик<sup>1</sup>, А.Р. Цыганов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

## **ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ β-ДИКЕТОНАТОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ**

*Аннотация.* В работе рассмотрены особенности протекания анодного растворения Ti, V, Cr, Fe и Ni в присутствии β-дикетонатов и этилендиаминтетраацетата. Показано, что для V, Fe и Ni параллельно с анодным растворением металла инициируется их химическое взаимодействие с лигандами. При этом доля химического растворения соизмерима с объемом анодного растворения.

**N.N. Kostyuk<sup>1</sup>, T.A. Dick<sup>1</sup>, A.R. Tsyganov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Belarusian State University

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University

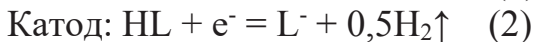
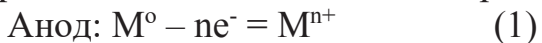
Minsk, Belarus

## **THE ELECTROLYSIS POSSIBILITY FOR SYNTHESIS OF THE SOME 3d-METAL β-DIKETONATES**

*Abstract.* The peculiarities of anodic dissolution Ti, V, Cr, Fe and Ni in non-aqueous with witness of β-diketones and ethylenediaminetetraacetate are shown. It disclose that V, Fe and Ni are dissolved both to electrochemical and to direct metal – ligand interaction. Moreover the metal proportions of chemical interaction measure alike electrochemical one.

В настоящее время электролиз рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных методов повышения реакционной способности химических соединений [1]. Как правило, активация реакций с помощью переноса электрона является весьма эффективной. В большинстве случаев удается достичь высокой степени селективности процесса, так как имеется возможность точно задавать необходимый потенциал для генерирования конкретной активной частицы [1]. Все эти утверждения полностью реализуются при электрохимическом синтезе β-дикетонатов и этилендиаминтетраацетатов переходных металлов [2,3]. Использование анодного растворения металлов в неводных средах в присутствии хелатирующего агента приводит к генерированию высоко реакционноспособных анионов металлов и катион-радикалов на базе β-

дикетонов и этилендиаминтетраацетата. Катион-радикалы генерируются за счет элиминирования протонов из состава хелатирующего агента для  $\beta$ -дикетонов в  $\gamma$ -положении, а для этилендиаминтетраацетата от кислотных групп. В упрощенном виде электрохимический синтез можно представить суммой трех уравнений:



где  $M$  – металл,  $HL$  – лиганд или хелатирующий агент ( $\beta$ -дикетон или этилендиаминтетраацетат).

Несомненным достоинством электролиза в неводных апротонных средах является возможность получения безводных соединений хелатов переходных металлов. Так,  $\beta$ -дикетонаты металлов обладают высокой летучестью при умеренных температурах, а гидратация и гидролиз приводят к значительному ослаблению их способности к возгонке. Хелаты во все возрастающих количествах используют в качестве прекурсоров CVD – процессов (осаждения из газовой фазы) для получения металлосодержащих пленок, покрытий, вискеров и высокодисперсных частиц [4]. Кроме того, в настоящее время  $\beta$ -дикетонаты металлов стали применять в промышленности для получения защитных покрытий на поверхности фасонных деталей [5]. Еще одним направлением применения электролиза может стать синтез ультрачистых хелатов переходных металлов [6,7].

В связи с вышеизложенным в настоящей работе рассмотрены особенности протекания электролиза для  $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Fe$  и  $Ni$  в присутствии хелатирующих агентов. Полученные данные могут быть использованы как для препаративных целей – получения хелатов переходных металлов, так и для дальнейшего масштабирования процесса электрохимического синтеза.

С целью возможности последующего корректного сравнения результатов эксперимента по электрохимическому синтезу все опыты проводили в единых условиях. Электролиз осуществляли в потенциостатических условиях в термостатированной (от комнатной до  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ), стеклянной, бездиафрагменной ячейке цилиндрической формы общим объемом  $\sim 70\text{ см}^3$  с анодом из соответствующего металла и никелевым катодом, расположенным вдоль внутренней поверхности ячейки. Плотность тока составляла от 120 до  $5\text{ мА/см}^2$  и перманентно падала по ходу синтеза, что обусловлено падением количества исходного хелатирующего агента и отсутствием паразитических электрохимических процессов. В качестве фонового электролита использовали  $0,1\text{н}$  раствор тетраэтиламмонийбромида в ацетонитриле

и 0,1н раствор хлорида лития в этаноле [6,7]. Целевой продукт выделяли экстракцией гексаном или диэтиловым эфиром. Нерастворимые в ацетонитриле хелаты отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Количество прошедшего через ячейку электричества измеряли с помощью медного кулометра. Заданные условия электролиза гарантировали точное измерение выходов по току, как металла, так и получаемого хелата.

Подавляющее большинство электрохимических синтезов проводили в среде ацетонитрила. Так, при анодном растворении Ti на воздухе получили трис-ацетилацетонат титана ( $[Ti(acac)_3]$ ) с выходами по току 81,8% и 78,3% по металлу и хелату соответственно.

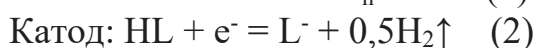
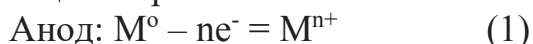
Электролиз с ванадиевым анодом в инертной среде (Ar) дает возможность получения трис-ацетилацетоната ( $[V(acac)_3]$ ), трис-бензоилацетоната ( $[V(bac)_3]$ ), трис-дибензоилметаната ( $[V(dbm)_3]$ ), трис-трифторацетилацетоната ( $[V(tfa)_3]$ ), трис-теноилтрифторацетоната ( $[V(tta)_3]$ ), трис-пивалоилтрифторацетоната ( $[V(pta)_3]$ ) и трис-кетоимината ( $[V(kim)_3]$ ) ванадия с выходами по току от 141,9 до 107,7% и от 99,2 до 82,5% по металлу и хелату соответственно. При барбатировании ячейки сухим воздухом по ходу электролиза был получен трис-ацетилацетонат ванадила ( $[VO(acac)_3]$ ) с выходами по току 111,0% и 51,5% по металлу и хелату соответственно.

Электролиз с хромовым анодом при температуре 60° на воздухе приводит к получению трис-ацетилацетоната ( $[Cr(acac)_3]$ ), трис-бензоилацетоната ( $[Cr(bac)_3]$ ), трис-дибензоилметаната ( $[Cr(dbm)_3]$ ), трис-трифторацетилацетоната ( $[Cr(tfa)_3]$ ), трис-теноилтрифторацетоната ( $[Cr(tta)_3]$ ), трис-пивалоилтрифторацетоната ( $[Cr(pta)_3]$ ) и трис-кетоимината ( $[Cr(kim)_3]$ ) хрома с выходами по току от 100,0 до 56,0% и от 97,0 до 55,0% по металлу и хелату соответственно.

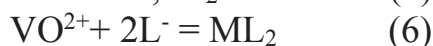
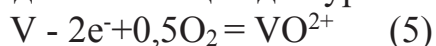
Для железа при барбатировании воздухом характерно образование  $Fe(acac)_3 \cdot 0,5H_2O$  с выходами по току 174,6% и 108,1% по металлу и хелату соответственно.

Электролиз с никелевым анодом и стальным катодом проводили в инертной среде аргона. Получены бис-ацетилацетонат ( $[Ni(acac)_2]$ ), бис-бензоилацетонат ( $[Ni(bac)_2]$ ), бис-дибензоилметаната ( $[Ni(dbm)_2]$ ), бис-трифторацетилацетоната ( $[Ni(tfa)_2]$ ), бис-теноилтрифторацетоната ( $[Ni(tta)_2]$ ), бис-пивалоилтрифторацетоната ( $[Ni(pta)_2]$ ) и бис-кетоимината ( $[Ni(kim)_2]$ ) никеля с выходами по току от 201,4 до 88,5% и от 99,4 до 76,0% по металлу и хелату соответственно.

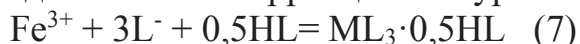
Как видно из представленного материала для V, Fe и Ni электролиз описывается более сложной суммой уравнений. Это связано с тем фактом, что для перечисленных металлов выходы по току превышают 100%, что свидетельствует о параллельном химическом растворении металлов, активируемом электрическим током. Откорректированная сумма уравнений, описывающая процесс электрохимического синтеза для V, Fe и Ni, будет выглядеть следующим образом:



Для ванадия при электролизе в окислительной атмосфере необходимо добавить еще одно уравнение и изменить уравнение (3):



Необходимо внести коррекцию и в уравнение 3 для железа:



Таким образом, показано, что электролиз протекает по более сложной схеме и часто не соответствует упрощенной сумме уравнений, фигурирующей в литературе. Для металлов, проявляющих переменную валентность, необходимо учитывать их индивидуальный характер. Для трех из пяти представленных металлов параллельно с анодным растворением металла инициируется их химическое взаимодействие с лигандами. При этом доля химического растворения соизмерима с объемом анодного растворения. Так, для V она доходит почти до 42%, а для Fe до 75%. В случае Ni доля химического растворения превышает анодную и составляет 101,4%. В целом, полученные данные показывают как препаративную состоятельность электрохимического синтеза  $\beta$ -дикетонатов металлов, так и возможность его масштабирования. Электролиз, при соответствующем аппаратном оформлении, может быть использован для малотоннажного производства прекурсоров, а при необходимости и для более масштабного.

### Список использованных источников

1. Т.В. Магдесиева, К.П. Бутин Электрохимическая активация реакций с участием металлоорганических соединений/ Т.В. Магдесиева, К.П. Бутин // Успехи химии. 2002. Т.71, №3. С. 255-272.

2. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов / А.Д. Гарновский [и др.] // Успехи химии. - 1995.- Т. 64, № 3. - С. 215-236.
3. Прямой синтез координационных соединений: Монография / В.В. Скопенко [и др.] - Киев: Вентури, 1997.- 176 с.
4. В.Г Сыркин CVD-метод. Химическая парофазная металлизация / В.Г. Сыркин - М.: Наука, 2000.- 496 с.
5. <https://www.ionbond.com/technology/cvd/>.
6. Н.Н. Костюк, Т.А. Дик Синтез ультрачистых хелатов меди // Журнал общей химии- 2020. Т. 90, № 11. С. 1773-1779
7. N.N. Kostyuk, T.A. Dick Synthesis of Ultrapure Samarium  $\beta$ -Diketonates // Russian Journal of General Chemistry, 2022. Vol. 92, No. 10, pp. 1–5.

УДК 330:658.51

**Н.П. Кохно, В.В. Паневчик, Л.М. Судиловская**  
Белорусский государственный экономический университет  
Минск, Беларусь

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ И РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

*Аннотация.* Предложена технологическая функция производственных систем. Показаны причины, формирующие результативность производства. Проведено сравнение технологической функции с классической производственной функцией Кобба-Дугласа.

**N.P. Kokhno, V.V. Panevchik, L.M. Sudilovskaya**  
Belarusian State Economic University  
Minsk, Belarus

## **TECHNOLOGICAL FUNCTION AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL SYSTEMS**

*Abstract.* A technological function of production systems is proposed. The reasons that shape production efficiency are shown. The technological function is compared with the classical Cobb-Douglas production function.

С целью отображения причин развития технологических систем производства, сформулируем технологическую функцию. Правая