

2. Hall C. D., Leeding Ch. J. // Journ. Chem. Res. (S). 1989. № 8. P. 254.
3. Иллиел Э., Аллинжер Н., Энжиел С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М. 1962. С. 92.
4. Звонок А. М., Машенков В. А., Луговский А. П., Станишевский Л. С. // ЖПС. 1985. Т. 42. № 4. С. 643.
5. Звонок А. М., Луговский А. П., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // ЖОрХ. 1986. Т. 18. С. 2108.
6. Быстров В. Ф. // Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 512.
7. Hansen D. E. // Progr. Nucl. Magn. Spectroscopy. 1981. V. 14. P. 175.
8. Werhly S. W., Marchand A. D., Werhly S. Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra. New York; London, 1988. P. 78, 128.

УДК 621.793.3

Н. В. АМЕЛИНА, В. П. БОБРОВСКАЯ, Т. В. ГАЕВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПИРИМИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

The influence of pyrimidine bases different in the nature and position of substituents in pyrimidine cycle in the process of reduction of Cu(II) by borohydride has been studied. It was established that the sulphur-containing bases inhibit essentially the process of non-catalytic reduction of Cu(II) in the solution build and do not practically influence the rate of Cu deposition onto the silver centers on substrate.

Известно, что введение некоторых азот- и серосодержащих органических гетероциклических соединений в растворы химического осаждения металлов приводит к торможению процесса некаталитического восстановления ионов металлов (меди, никеля, серебра), протекающего в объеме раствора [1]. Индукционный период появления твердой фазы существенно зависит от природы вводимых в раствор добавок.

Цель настоящей работы — изучить влияние пириимидиновых оснований, различающихся характером и положением заместителей в пириимидиновом кольце, на процесс восстановления Cu(II) борогидридом при его протекании в каталитическом режиме на серебряных центрах, а также в отсутствие каталитически активных центров (в объеме раствора).

Осаждение меди осуществляли на частицы проявленного серебра, полученные на малосеребряной пленке ФТ-М по методике [2]. Использовали раствор следующего состава, моль/л: медь сернокислая — 0,1; трилон Б — 0,11; натрий хлористый — 0,2; натрий тетраборнокислый — 0,2; гидроксид натрия — 0,5; борогидрид натрия — 0,013, pH = 10,5 ± 0,1, T = 20 °C. Такой раствор через 10 мин после введения в него борогидрида натрия самопроизвольно разлагается с образованием частиц твердой фазы в объеме. Индукционный период появления твердой фазы определяли по изменению светопропускания на фотоколориметре КФК-2. Анализ осажденной на серебро меди проводили после ее растворения в HNO₃ (1:1) методом титрования [3]. Результаты анализа количества осажденной меди на единицу поверхности фотослоя отличались от среднего значения не более чем на 5 %. Электронно-микроскопическое исследование влияния пириимидиновых оснований на процесс осаждения меди на серебро проводили на микроскопе ЭМ-100-ЛМ. В этом случае серебро напыляли в вакууме (10⁻⁴ торр) на подслоируемые желатиной стекла. Расчетная толщина слоя серебра составляла 1 нм. По нашим данным [4], напыленное серебро представляет собой удобную для исследования модель проявленного фотослоя.

Изучено влияние пириимидиновых оснований с различными заместителями (амино-, окси-, тио-, метильная группы) на индукционный период некаталитического восстановления Cu(II) борогидридом. Установлено, что присутствие в медноборогидридном растворе пириимидиновых оснований, содержащих амино- и окси-группы, приводит к некоторой дестабилизации раствора. С увеличением концентрации этих добавок от 5 · 10⁻⁵ до 5 · 10⁻³ моль/л наблюдается уменьшение индукционного периода разложения раствора (рис. 1). Вещества с алкильной группой способствуют увеличению индукционного периода разложения раствора с ростом концентрации добавки. Наибольший стабилизирующий эффект обеспечивают соединения, содержащие одновременно алкил- или арил- и тиогруппы (6-метил-2-тиоурацил, 2-бензилтиоурацил) (см. рис. 1). В последнем случае с увеличением концентрации добавки с 5 · 10⁻⁵ до

$5 \cdot 10^{-3}$ моль/л стабильность раствора возрастает в 8 раз (индукционный период увеличивается до 175 мин).

Вводимые в раствор добавки при их концентрации в растворе $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л практически не влияют на индукционный период и скорость каталитического осаждения меди из раствора на проявленное серебро. Исключение составляет 2,5-диаминопиримидин, введение которого в раствор приводит к некоторому ускорению процесса восстановления Cu(II) борогидридом. Увеличение концентрации всех исследованных добавок до $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к уменьшению скорости осаждения меди (рис. 2).

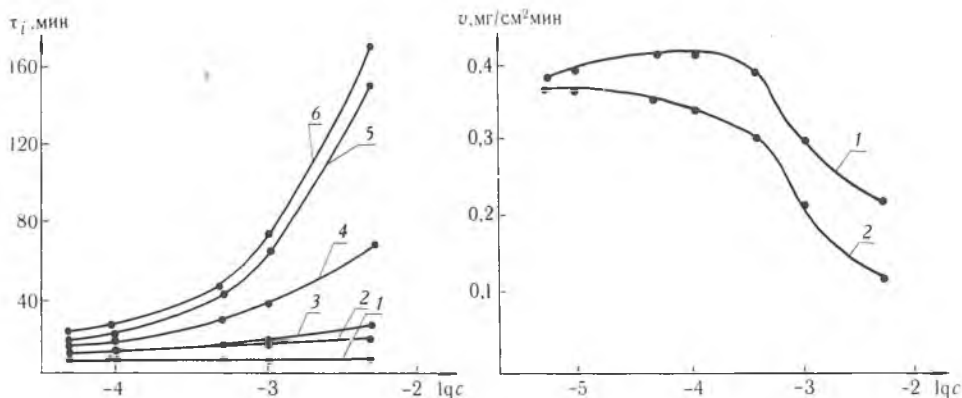


Рис. 1. Зависимость индукционного периода (τ_i) некаталитического восстановления Cu(II) борогидридом в объеме раствора от концентрации добавок (моль/л): 1—2-амино-4,6-диоксипиримидин; 2—2,5-диаминопиримидин; 3—урацил; 4—6-метилурацил; 5—6-метил-2-тиоурацил; 6—2-бензилтиоурацил

Рис. 2. Зависимость скорости осаждения меди на серебро от концентрации (моль/л) 2,5-диаминопиримидина (1) и 6-метил-2-тиоурацила (2)

Из электронно-микроскопического исследования модельных объектов следует, что во время индукционного периода каталитического восстановления Cu(II) борогидридом в отсутствие добавок происходит уменьшение количества частиц серебра, что, по-видимому, связано с их растворением (рис. 3) [4]. Сделать вывод о том, происходит ли растворение серебра при введении в раствор пиримидиновых оснований, не

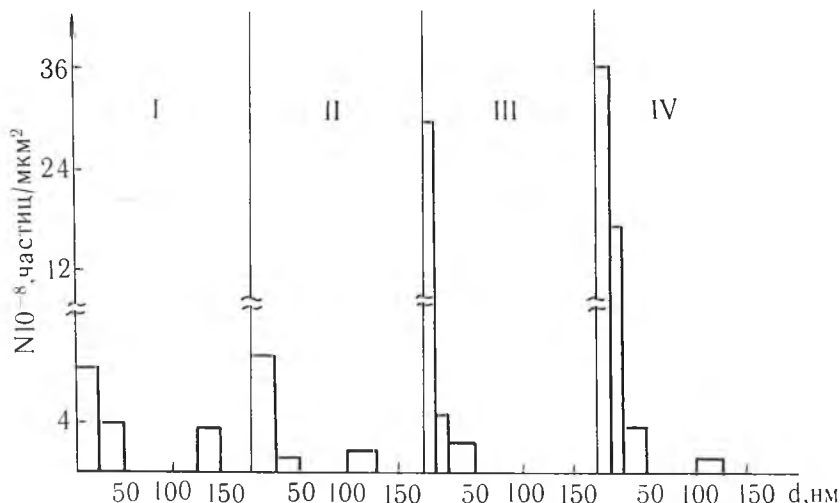


Рис. 3. Распределение частиц напыленного серебра по размерам в исходных образцах (I, II) и после их обработки в растворе химического осаждения меди, содержащем 6-метил-2-тиоурацил в количестве $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (III) и 2,5-диаминопиримидин в количестве $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (IV). Время контакта с раствором: 1—0; 2, 3, 4—5 с

представляется возможным, так как в их присутствии наблюдается диспергирование частиц серебра. Из рис. 3 видно, что в этом случае резко возрастает, особенно в присутствии 2,5-диаминопиримидина, количество частиц с размерами ≤ 10 нм. Можно предположить, что при наличии в растворе таких эффективных лигандов ионов Ag^+ , как пиримидиновые основания, происходит образование комплексных соединений Ag(I) , которые при взаимодействии с борогидридом натрия восстанавливаются с образованием частиц серебра на поверхности подложки. Подобный процесс диспергирования серебра протекает в галогенсеребряных слоях при их окислительно-восстановительной обработке в присутствии лигандов Ag(I) и используется для увеличения оптической плотности слабо-видимых фотографических изображений [5]. Увеличение количества частиц серебра во время индукционного периода, по-видимому, является одной из возможных причин наблюдаемого увеличения скорости осаждения меди в присутствии 2,5-диаминопиримидина (см. рис. 2). Изменение скорости не наблюдается в присутствии серосодержащего соединения 6-метил-2-тиоурацила. Это может быть связано с тем, что это вещество сильнее адсорбируется на поверхности частиц серебра. Известно [6], что малые частицы металлов имеют большую склонность к адсорбции серосодержащих соединений из различных сред.

Стабилизирующее воздействие пиримидиновых оснований, содержащих в своем составе серу, на растворы химического осаждения меди связано с тем, что они могут, с одной стороны, способствовать растворению мельчайших частиц меди, формирующихся в объеме раствора, а с другой стороны, характеризуясь более сильной адсорбцией на поверхности мелких частиц, тормозить их рост.

Таким образом, из полученных результатов следует, что серосодержащие пиримидиновые основания повышают стабильность медноборогидридного раствора и не только не уменьшают, но в некоторых случаях даже увеличивают скорость осаждения меди на серебро. Вводимые добавки приводят к частичному растворению и одновременно к диспергированию частиц серебра, в результате чего, например при введении 2,5-диаминопиримидина, наблюдается увеличение скорости осаждения.

Список литературы

1. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.
2. Бобровская В. П., Гаевская Т. В., Капариха А. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1990. № 1. С. 23.
3. Шварценбах Г., Флашик Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970.
4. Бобровская В. П., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Деп. в БелНИИТИ 12.03.84. № 861 Бе-Д84.
5. Рахманов С. К. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1991. Т. 36. № 2.
6. Hamilton J. F., Baetzold R. C. // Science. 1979. V. 205. P. 1213.

УДК 541.138.

Е. А. СТРЕЛЬЦОВ, В. В. СВИРИДОВ, И. И. ЛАБАРЕВИЧ

ПОДПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СВИНЦА НА Au -ЭЛЕКТРОДЕ В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОСЛОЙНЫХ КОЛИЧЕСТВ PbS

The method of PbS monolayers formed by means of sulphurization of two-dimensional layer of underpotentially deposited Pb adatoms on Au -electrode has been proposed. Forming PbS monolayer on the Au -surface hindered the lead underpotential deposition.

Электроосаждение адатомов различных элементов на поверхность инородных электродов часто реализуется при потенциалах более положительных, чем равновесный потенциал Нернста. Это явление известно как подпотенциальное осаждение (underpotential deposition [1]), или недонапряжение при осаждении. Движущей силой подпотенциального осаждения является образование хемосорбционных связей между адатомами и подложкой с энергией, превышающей таковую при электрокри-