Проведенное исследование показало, что апробированные нами полидисульфиды не только стабилизируют раствор химического осаждения никеля, но и оказывают ускоряющее действие на процесс восстановления Ni(II) гипофосфитом.

Из рисунка видно, что концентрация вводимых в раствор полидисульфидов существенно сказывается на скорости осаждения никеля на палладиевые центры. В частности, полидисульфид нитрилотриуксусной либо пирослизевой кислоты с концентрацией $1{,}5-2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л приводит к ускорению в 2 – 4 раза процесса восстановления никеля (II) гипофосфитом. Увеличение концентрации исследованных добавок до $4-7 \cdot 10^{-5}$ моль/л приводит к некоторому снижению скорости осаждения и при концентрации свыше $8{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л величина скорости осаждения соответствует скорости осаждения сплава никель-фосфор в отсутствие добавок. Следует заметить, что большинство предлагаемых в литературе добавок, выполняющих роль стабилизаторов раствора химического осаждения, как правило, уменьшают скорость осаждения металла и при достаточно высокой их концентрации восстановление металла вообще прекращается. Сведения о том, что добавки стабилизируют и не замедляют скорость осаждения и даже действуют как ускорители, весьма ограничены [1, 2].

Данные ЭМ исследования формирования микрорельефа поверхности никелевых пленок показывают, что введение полидисульфидов в никель-гипофосфитный раствор способствует формированию равномерных, мелкозернистых (средний размер зерен никеля составляет 50 – 60 нм вместо 100 – 110 нм в отсутствие полидисульфидов при одной и той же толщине пленки) покрытий с плотной упаковкой зерен.

Установлено, что введение полидисульфидов в раствор химического никелирования приводит к снижению внутренних напряжений и увеличению (~ в 2 раза) пластичности никель-фосфорных покрытий.

Таким образом, из полученных результатов следует, что полидисульфиды в растворе никелирования увеличивают скорость формирования покрытия и способствуют образованию мелкозернистых пленок, обладающих повышенной пластичностью по сравнению с исходным покрытием, а также могут быть использованы для повышения стабильности никель-гипофосфитных растворов в широком интервале концентраций от $2-40 \cdot 10^{-6}$ моль/л, практически не оказывая ингибирующего действия на центры 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. Шалкаускас Л., Вашкялис А. // Химическая металлизация пластмасс. Л., 1987. 2-е изд.
3. Bielinski J., Kaminski K. // Surface and coat Technol. 1987. V. 31. № 3. P. 223.
4. А. с. 1479462 СССР // Б. И. 1989. № 18.
5. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Браницкий Г. С., Соколов В. Г. // Тез. докл. конф. по теорет. основам технологии нанесения хим. покрытий из металлов и сплавов. Киев, 1988. С. 14.

УДК 547.831

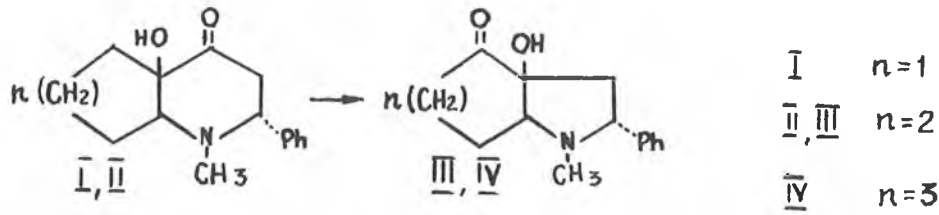
Т. В. БАРАНОВСКАЯ, В. А. МАШЕНКОВ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСА- И ЦИКЛОГЕПТА [b] ПИРРОЛОВ

The new synthetic approach to octahydrocycloheksa- and decahydrocyclohepta [b] pyrroles through the acyloin rearrangement of the 4-hydroxy-2-phenyloctahydropyrindin-4-one and 4-hydroxy-2-phenyldecahydroquinolin-4-one have been developed.

Структурный фрагмент циклогепта [b] пиррола входит в состав ряда алкалоидов, которые представляют интерес в качестве биологически активных веществ [1]. Такого рода соединения были получены аза -перегруппировкой Коупа [2, 3] и внутримолекулярной циклизацией 4-аминоэтилициклогексен -2-онов [4] или 3-ацилнитрозоциклогексенов [5].

Нами разработан новый метод синтеза производных октагидроциклогекса- и декагидроциклогепта [b] пирролов III, IV путем ацилоиновой перегруппировки соответствующих 4-гидрокси-2-фенилоктагидропириндин-4-она II и 4-гидрокси-2-фенилдекагидрохинолин-4-она I. Так, при обработке соединений I, II эфиратом BF_3 пирролидины III, IV образуются с выходом 42 и 70 % соответственно. При нагревании пириндинона I в бензоле в присутствии LiOH пирролидин III образуется с выходом 72 %, в то время как из хинолона II в тех же условиях образуется равновесная смесь соединений II, IV в соотношении 60:40 соответственно.



Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ПМР, ЯМР^{13}С и масс-спектрами. Отнесение сигналов в спектрах ПМР соединений III, IV сделаны на основании сравнения со спектром исходных соединений I, II [6], а также с использованием двойного резонанса. Эксперименты с использованием ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) обнаружили отчетливые пространственные диполь-дипольные взаимодействия протонов OH и 7а-H или 8а-H, что указывает на *цис*-сочленение. Следует отметить, что сигнал протонов 7а-H у соединения III и 8а-H у соединения IV наблюдается в виде триплета и дублета с шириной по крайним пикам 8 и 6 Гц соответственно. Этот факт, очевидно, обусловлен существованием циклогексанового и циклопентанового колец в конформации искаженного кресла. В спектре ЯМР^{13}С соединений III, IV сигналы атомов углерода 5-С метиленовых групп в α-положении к карбонильной группе наблюдаются при 48,3 и 48,4 м. д. соответственно, что согласуется с литературными данными [7].

Экспериментальная часть

ИК спектры растворов веществ в CCl_4(10^{-3} моль/л) сняты на приборе Specord-75 IR. Спектры ЯМР в $CDCl_3$ записаны на спектрометре Bruker WM-360, внутренний стандарт – ГМДС. В масс-спектрах синтезированных соединений, полученных на масс-спектрометре МАТ-311 при ионизирующих электронах 70 эВ, пики молекулярных ионов отвечают вычисленным молекулярным массам. Данные элементного анализа на С, Н, N соответствуют вычисленным. Соотношение соединений II, IV определено сравнением интегральных интенсивностей сигналов протонов 2-H в спектрах ПМР.

3а -Гидрокси -1-метил -4-оксо -2-фенилдекагидроциклогепта пиррол (IV). Растворяют 0,05 моль хинолона II при 60 – 65 °С в 20 мл эфирата BF_3. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре в течение 3 мин, охлаждают, выливают в 200 мл воды и подщелачивают водным раствором аммиака. Выделившийся продукт экстрагируют смесью эфир-бензол (1:1), растворитель упаривают, а остаток кристаллизуют из гексана.

Соединение IV, выход 70 %, $T_{пл}$72 – 73 °С. ИК спектр: 3490 см$^{-1}$, 1690 см$^{-1}$. Спектр ПМР: 1,37 – 1,54 (м, 2H); 1,63 – 1,72 (м, 1H); 1,97 – 2,08 (м, 2H); 2,08 (с. 1-CH_3); 2,10 – 2,19 (м, 3H); 2,40 (м, 5H); 2,59 (д, 6 Гц, 8а-H); 3,23 (м, 5H); 3,59 (д.д, 10,8 Гц, 7,2 Гц, 2H); 4,40 (с, OH); 7,34 – 7,46 (м, $5H_{аром}$). Спектр ЯМР^{13}С: 22,8 (6-С); 27,5 (7-С); 28,3 (8-С); 38,1 (3-С и CH_3); 48,4 (5-С); 71,2 (2-С); 73,9 (8а-С); 86,5 (3а-С).

3а -Гидрокси -1-метил -4-оксо -2-фенилоктагидроиндол (III).
а) Получают из соединения I как в предыдущем опыте с выходом 42 %.

б) Растворяют 0,04 моль соединения I в 50 мл бензола, добавляют 0,1 г LiOH и нагревают до кипения в течение двух часов. Реакционную смесь охлаждают, LiOH отфильтровывают, растворитель отгоняют, а остаток кристаллизуют из гексана.

Соединение III, выход 72 %, $T_{пл}$54 – 55 °С. ИК спектр: 3500 $см^{-1}$, 1720 $см^{-1}$. Спектр ПМР: 1,56 – 2,06 (м, 5Н); 2,26 (с, 1-CH_3); 2,41 – 2,73 (м, 3Н); 2,94 (м, 7а-Н); 3,84 (д.д, 10 ГЦ, 6 Гц, 2Н); 3,96 (с, ОН); 7,27 – 7,47 (м, $5H_{аром}$). Спектр ЯМР^{13}С: 18,7 (6-С); 27,3 (7-С); 35,3 (3-С); 38,7(CH_3); 48,3 (5-С); 69,3 (2-С); 75,0 (7а-С); 83,0 (3а-С).

Список литературы

1. Overman L. E., Jacobsen Jon E., Doedens R. J. // Journ. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3393.
2. Jacobsen Jon E., Levin J., Overman L. E. // Journ. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4329.
3. Trost B. M., Lee D. C., Rise F. // Tetrahedron Letters. 1989. V. 30. № 6. P. 651.
4. Sanchez I. H., Soria J. J., Larraza M. I., Flores H. J. // Tetrahedron Letters. 1983. V. 24. № 6. P. 551.
5. Keck G. E., Webb R. R., Yates J. B. // Tetrahedron. 1981. V. 37. № 23. P. 4007.
6. Барановская Т. В., Пшеничный Г. В., Станишевский Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1992. № 3. С. 12.
7. Леви Г., Нельсон Г. // Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М., 1975.

УДК 543.251

Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т. В. ГАЕВСКАЯ, И. Г. НОВОТОРЦЕВА

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР

The phosphorus content in Ni-P films depends on the pH of solution, the concentration of NaH_2PO_2, the cathodic current density, the temperature and changes from 0,8 to 19 wt. %. The crystallization process under the thermal treatment proceeds differently in crystalline and amorphous films. The X-ray amorphous films are more corrosion resistant in HCl and NaCl solutions as compared with the crystalline films.

В настоящее время большое внимание уделяется получению электролитических сплавов никеля с неметаллами (бором, фосфором), обнаруживающих ряд ценных свойств: высокую микротвердость, износостойкость, коррозионную устойчивость, низкий коэффициент трения, а также имеющих хороший декоративный вид [1].

Известно, что состав электролита и режимы электролиза оказывают влияние на содержание фосфора в сплаве, его структуру и морфологию, а также физико-механические и электрические свойства [2, 3].

Цель работы – в изучении влияния различных факторов на скорость осаждения сплава Ni – P и содержание неметаллического компонента, а также особенностей структуры, коррозионной стабильности пленок и структурно-фазовых превращений при термической обработке.

Электроосаждение пленок никель-фосфор проводили на поверхность меди или стали из электролита следующего состава, моль/л: никель сернокислый – 0,64, натрий фосфорноватистокислый – 0,28, натрий хлористый – 0,35, борная кислота – 0,32, pH электролита составлял 1,4±0,1 и доводился раствором серной кислоты. Количество фосфора в сплаве определяли спектрофотометрически. Погрешность анализа не превышала 5 %. Съемку рентгенограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в интервале углов 2θ – 6 – 45° со скоростью записи 1 град/мин на МоКα-излучении (λ = 0,711Å). Толщина пленок для рентгенофазового анализа составляла 20 мкм. Прогрев пленок Ni – P проводили в инертной атмосфере аргона при температуре 300, 400 и 500 °С в течение 1 ч. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) получены при прогреве пленок до 700 °С в стационарной воздушной атмосфере в дериватографе при скорости повышения температуры 10 град/мин. Коррозионные исследования осуществляли с использованием потенциодинамического метода. Регистрацию поляризационных кривых прово-