

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej  
Instytut Chemii UMCS

Grażyna DALMATA, Jadwiga SABA,  
Barbara MARCZEWSKA, Kazimierz SYKUT

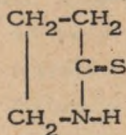
**Wpływ tiolaktamów na redukcję jonów  $Zn^{2+}$  w roztworze nadchloranu sodu**

The Influence of Thiolactams on the Reduction  $Zn^{2+}$  in  $NaClO_4$

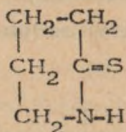
Влияние тиолактамов на восстановление цинка в  $NaClO_4$

Tiolaktamy posiadają atomy siarki i azotu z wolnymi parami elektronowymi, mogą więc spełniać warunki reguły *cap-pair* [1-2]. Interesujące wydało się określenie wpływu wzrostu cząsteczki tiolaktamu na efekt przyspieszania elektroredukcji cynku po potwierdzeniu tego faktu.

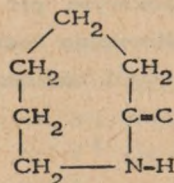
Do badań wybrano następujące tiolaktamy:



tiopirrolidon



tiopiperidon



tiokaprolaktam

Tiolaktamy tworzą z metalami II i III wartościowymi związki wewnętrzkompleksowe. Właściwości kompleksotwórcze tiolaktamów są spowodowane obecnością ugrupowania  $-NH-C(=S)-$ . Trwałość kompleksów

z tiolaktamami wzrasta wraz z rozbudowaniem pierścienia tiolaktamowego [3-5]. Barwne kompleksy tiolaktamów są wykorzystywane do kolorymetrycznego oznaczania metali [5-7]. Tiolaktamy znalazły również zastosowanie do grawimetrycznego oznaczania rtęci, srebra [8] i ołowiu [9] amperometrycznego i potencjometrycznego oznaczania złota [10, 11] oraz do przyspieszania wulkanizacji [12]. Stosowane są również jako środki grzybobójcze [13]. Niniejsze badania wskazują także na zastosowanie tiolaktamów w elektroanalizie.

#### APARATURA I ODCZYNNIKI

Pomiary wykonywano przy użyciu polarografów: AC-DC PLP-225c firmy ZALMED, zmiennoprądowego fali prostokątnej OH-104 firmy Radelkis, pehametru N-512-2. Pojemność różniczkową warstwy elektrochemicznej wyznaczano z wartości impedancji przy częstotliwości 800 Hz, stosując skomputeryzowaną aparaturę z miernikiem impedancji EIM-2 (prod. UŁ - Łódź). Stosowano trójelektrodowy układ pomiarowy:

- kapiąca elektroda rtęciowa o wydajności  $0,001 \text{ g s}^{-1}$  i czasie trwania kropli 6 s przy wysokości zbiornika z rtęcią 50 cm;
- nasycona elektroda kalomelowa wypełniona roztworem NaCl;
- dno rtęciowe lub spirala platynowa jako elektroda pomocnicza.

Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze  $298 \pm 0,1 \text{ K}$ , stosowano odczynniki cz.d.a. firmy Merck. Tiolaktamy były zsyntetyzowane w Instytucie Chemii Politechniki Białostockiej. Roztwory cynku otrzymywano przez rozтворzenie metalicznego cynku 5N w kwasie azotowym; pH roztworów ustalano za pomocą NaOH lub  $\text{HClO}_4$ . Do odtleniania roztworów stosowano azot przepuszczony uprzednio przez płuczki zawierające siarczan wanadylu.

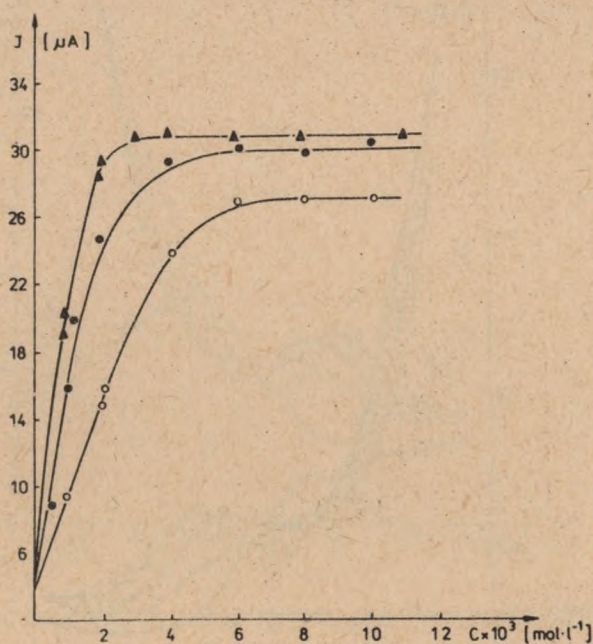
#### WYNIKI I DYSKUSJA

Badania prowadzono w roztworze  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$  w  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$  przy  $\text{pH} = 5$ .

Wybrane tiolaktamy nie wykazują w tych warunkach aktywności polarograficznej w obszarze potencjałów redukcji cynku. Wprowadzenie

tiolaktamów do badanego roztworu powoduje wzrost prądu pików redukcji jonów  $Zn^{2+}$ .

Rycina 1 przedstawia zależność prądu pików sw redukcji  $Zn^{2+}$  od stężenia tiolaktamów. Można na niej wyróżnić dwa obszary: obszar znacznych zmian prądu pików ze zmianą stężenia tiolaktamów i drugi obszar wykształconego plateau.

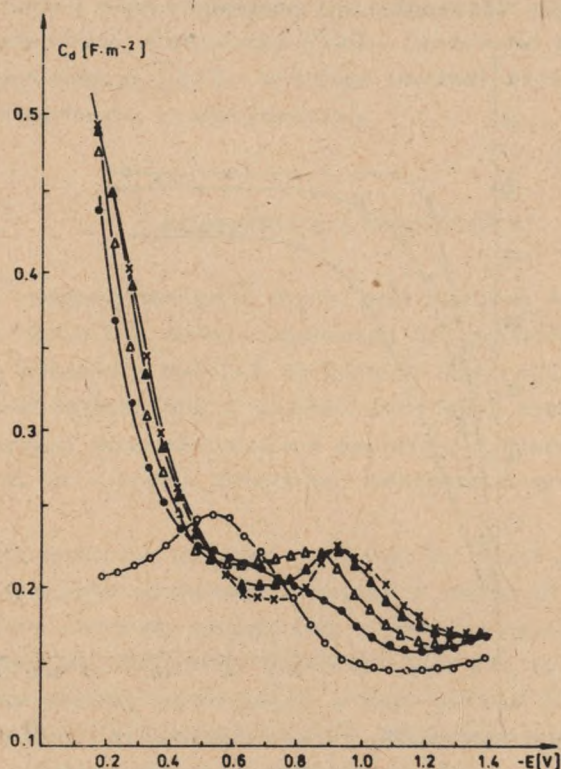


Ryc. 1. Zależność prądu pików sw redukcji  $5 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>  $Zn^{2+}$  w 1 mol l<sup>-1</sup>  $NaClO_4$  pH = 5 od stężenia:  
 o - tiopirolidonu, ● - tiopiperydonu, ▲ - tiokaprolaktamu

Należy zauważyć, że pojawienie się plateau jest uzależnione od wielkości pierścienia tiolaktamu, gdyż w miarę wzrostu wielkości pierścienia plateau wykształca się przy coraz niższych stężeniach tiolaktamów:  $4 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> dla tiopirolidonu,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> dla tiopiperydonu i  $1 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> dla tiokaprolaktamu. Tiolaktamy nie wpływają na wysokość fali dc redukcji  $Zn^{2+}$ , zmniejsza się jedynie nachylenie fali. Analiza logarytmiczna fali dc wskazuje na wzrost odwracalności elektroredukcji cynku w obecności tiolaktamów. Potencjał półfali cynku w obecności badanych tiolaktamów przesuwają się w kierunku potencjałów ujemnych o ok. 10 mV. Fakt ten wskazuje na tworzenie się kompleksów Zn - tiolaktam o niewielkiej trwałości.

Badając zależność  $i_{gr} = f(\sqrt{h})$  stwierdzono dyfuzyjny charakter polarograficznej fali cynku w obecności badanych tiolaktamów.

Ryciny 2, 3, 4 przedstawiają krzywe pojemności różniczkowej tiopirolidonu, tiopiperidonu i tiokaprolaktamu w  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ .



Ryc. 2. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej  $1 \text{ mol l}^{-1}$

$\text{NaClO}_4$  pH = 5 -o oraz z dodatkiem tiopirolidonu:

- |  |  |
|--|--|
| ● - $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ | △ - $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ |
| ▲ - $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ | x - $9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ |

Należy zauważyć, że potencjał półfali cynku leży w obszarze potencjałów plków desorpcji badanych tiolaktamów. W miarę wzrostu pierścienia tiolaktamu potencjał plku desorpcji przesuwają się w kierunku potencjałów ujemnych, tym samym poszerza się obszar adsorpcji.

Na ryc. 5 przedstawiono izotermy adsorpcji tiolaktamów na KER w  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$  wyznaczone przy potencjale półfali cynku.

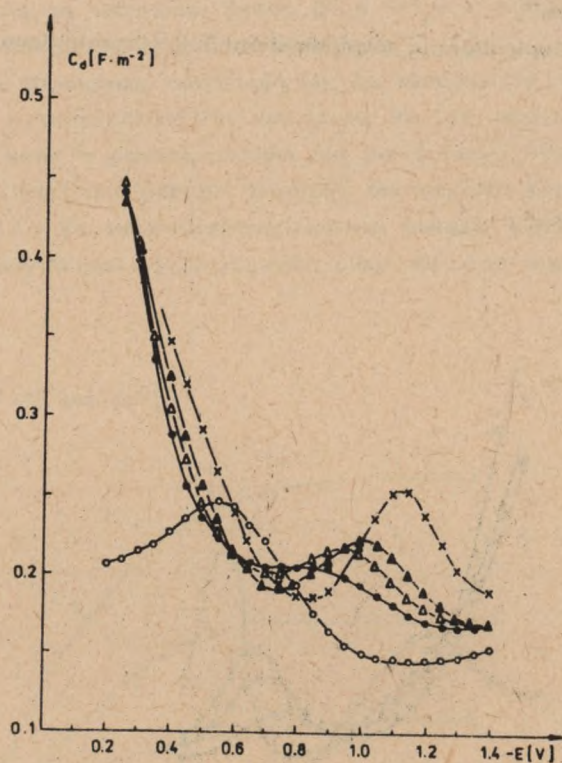


Fig. 3. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej  $1 \text{ mol l}^{-1}$

$\text{NaClO}_4$   $\text{pH} = 5$ ; - o oraz z dodatkiem tiopiperidonu:

• -  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$                        $\Delta$  -  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   
 $\blacktriangle$  -  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$                       x -  $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

Nadmiary powierzchniowe dla  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  roztworów tiolakтамów wyznaczano metodą graficzną z zależności

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \delta}{\partial \ln c} \right) E$$

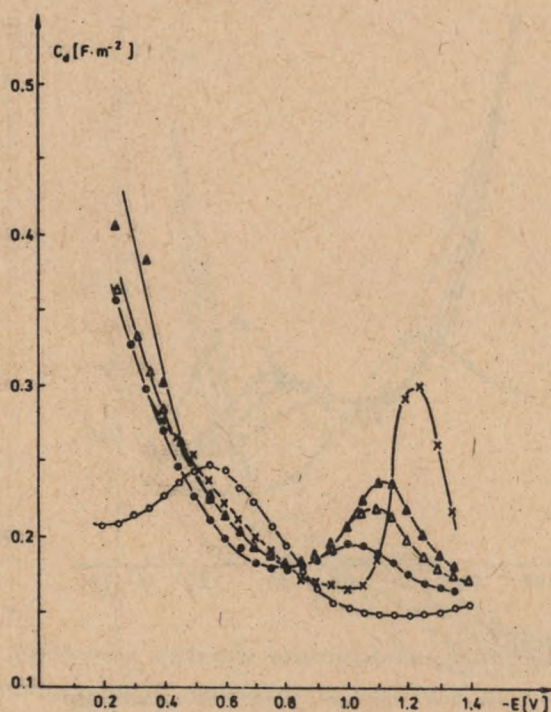
Wybrana wartość stężenia tiolakтамów odpowiada dobrze wykształconemu plateau na krzywych  $i = f(c)$  (ryc. 1). Przy potencjale półfali cynku ( $-1,00 \text{ V}$ ) nadmiary powierzchniowe wynoszą:

$2,61 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ,

$4,35 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ,

$$6,63 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2,$$

odpowiednio dla tiopirolidonu, tioplerydonu i tiokaprolaktamu.



Ryc. 4. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej 1 mol l<sup>-1</sup>

NaClO<sub>4</sub> pH = 5; - o - oraz z dodatkiem tiokaprolaktamu:

● - 1,3 · 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>

△ - 2,2 · 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>

▲ - 3 · 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>

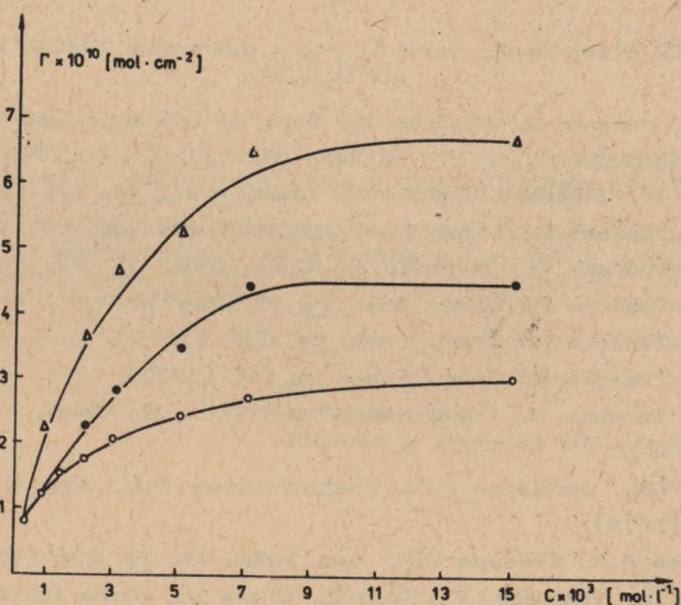
x - 8 · 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>

#### WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że obecność tiolaktamów w roztworze jonów Zn<sup>2+</sup> w 1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> powoduje wzrost wysokości pików sw cynku, co jest równoznaczne ze wzrostem odwracalności procesu redukcji [15].

Stwierdzono, że ze wzrostem liczby grup  $CH_2-$  w pierścieniu tiolaktamów wzrasta ich przyspieszające działanie.

Badane tiolaktamy adsorbują się na elektrodzie rtęciowej. Wartości nadmiarów powierzchniowych wskazują, że ich zdolności adsorpcyjne wzrastają wraz z powiększaniem się pierścienia. Prawdopodobnie w tym samym kierunku wzrasta trwałość tworzonych kompleksów  $Zn$ -tiolaktamy [6]. Te wewnątrzkompleksowe związki powstają dzięki obecności wolnych par elektronowych przy atomach siarki i azotu.



Ryc. 5. Izotermy adsorpcji:

o - tiopirolidonu,

● - tioperydonu,

Δ - tiokaprolaktamu na KER w  $1 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  przy potencjale  $-1,00 \text{ V}$  względem NEK

Najstabsze przyspieszające działanie tiopirolidonu jest związane zapewne nie tylko z najmniejszym pierścieniem, ale także z występującą tendencją tiopirolidonu do silnej asocjacji [14].

Adsorpcja związku organicznego na elektrodzie jak i jego własności kompleksotwórcze decydują łącznie o zachodzeniu efektu cap-pair.

Na kinetykę procesu redukcji wpływa bowiem zarówno stan powierzchni elektrody jak i powstawanie kompleksów. Trudno jest ustalić, który z tych czynników jest dominujący.

Badane tiolaktamy adsorbują się na KER tworząc wiązanie kowalencyjne pomiędzy rtęcią i siarką tiolaktamu, co stanowi mostek ułatwiający przeniesienie elektronów. Uzyskane rezultaty badań są zgodne z postulowanym mechanizmem zachodzenia efektu cap-pair [15].

#### LITERATURA

1. Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: Praca doktorska, UMCS, Lublin 1978.
2. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: *J. Electroanal. Chem.*, 90, 299 (1978).
3. Czerepko K., Sikorska-Tomiccka H.: *Chem. Anal.*, 10, 275 (1965).
4. Sikorska-Tomiccka H.: *Chem. Anal.*, 14, 1261 (1969).
5. Sikorska-Tomiccka H., Czerepko K.: *Chem. Anal.*, 28, 53 (1983).
6. Sikorska-Tomiccka H.: *Chem. Anal.*, 14, 97 (1969).
7. Sikorska-Tomiccka H.: *Chem. Anal.*, 24, 635, (1979).
8. Sikorska-Tomiccka H.: *Chem. Anal.*, 15, 947 (1970).
9. Sikorska Tomicka H., Puzanowska-Tarasiewicz H.: *Chem. Anal.*, 14 1177 (1969).
10. Tarayan V.M., Sarkisyan A.A., Shaposhnikowa G.N.: *Arm. Khim. Zh.* 28, 461 (1975).
11. Sarakisyan A.A., Tarayan V.M.: *Arm. Khim. Zh.* 29, 236 (1976).
12. Sukamoto Y., Yamamoto Y., Skoh T., Ohara M., Uleda H., Shibuye H.: *Nippon Gamu Kyokaiishi*, 56, 219 (1983).
13. Misato Tamamasa, Ko Keido, Horma Yasuo, Tanaka Marihisa, Konno Kazuhiko, Hayashi Yoshio, Tamayana Eiji: *Japan Kokai* 7601, 636 (1974).
14. Prochazka J.: *Chem. Listy* 41, 42 (1947).
15. Sykut K., Saba J., Marczevska B., Dalmata G.: *Electroanal. Chem.* 178, 295 (1984).



## S U M M A R Y

It was examined the influence of thiolactams (thiopyrrolidone, thiopiperidone, thiocaprolactam) on polarographic reductions  $Zn^{2+}$  ions in  $NaClO_4$ .

It was found, that the acceleration activity of thiolactams increased with the increase of their molecular mass. In the same direction increased their adsorption on DME and complex stability with  $Zn^{2+}$  ions.

## Р Е З Ю М Е

Исследовано ускоряющее влияние тиолактамов: тиопирролидона, тиопиперидона и тиокапролактама на полярографическое восстановление ионов  $Zn^{2+}$ .

Установлено, что ускоряющее влияние тиолактамов возрастает с ростом их молекулярного веса в этом направлении возрастает также их адсорбция на ртутном капельном электроде и устойчивость комплексов с ионами  $Zn^{2+}$ .

Złożono w Redakcji 1988.09.20.

