

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 74
июнь
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- БОНЬ В.В., ОРИСИК С.І., ПЕХНЬО В.І. Особливості формування нових комплексних сполук Rh (III) з 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом 71
- БЕЗКРОВНА О.М., САВВІН Ю.М., ДОБРОТВОРСЬКА М.В. Плівки Ленгмюра–Блоджетт водорозчинного комплексу рутенію, іммобілізованого на поліамідоксикислоті полі-(4,4'-дифеніл-оксид)-2-карбоксійзофталаміду 77
- СТРЕЛЬЦОВА О.О., ТИМЧУК А.Ф., ПУЗИРЬОВА І.В. Адсорбція та міцелоутворення хлоридів алкілпіридинію у присутності поліакриламідів 80
- РОЗАНЦЕВ Г.М., ІГНАТЬЄВА В.В. Термодинамічні аспекти стану йонів гетерополівольфраматів лантанідів церієвої підгрупи 84
- СОЙКА Л.Д., ДАШКЕВИЧ М., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО М.Б., ДАВИДОВ В.М., АКСЕЛЬРУД Л.Г., КАЛИЧАК Я.М. Кристалічна структура сполук $R_5Pd_2In_4$ ($R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) 90

Електрохімія

- ОМЕЛЬЧУК А.О., УСКОВА Н.М., БЛИЗНЮК А.В., САВЧУК Р.М. Електрохімічне впровадження натрію та калію в InSb-, GaSb-електроди із лужних розчинів 95
- ПІРСЬКИЙ Ю.К., БЕРЕЗОВСЬКА Г.В., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Гетерополіядерні комплекси Co(II)/Ni(II) з гексаметилендіамінтетраацетатом як прекурсори електрокаталізаторів відновлення кисню 99
- КОВАЛЬЧУК Є.П., КОВАЛИШИН Я.С., КЕКІС І.В., ЛАГОЦЬКА Р.В. Амперометричний уреазний біосенсор 103
- ДЖАМБЕК О.А., ДЖАМБЕК О.І., МАКОРДЕЙ Ф.В., ЖИЛІНА З.І., ПШКОВ Ю.В. Електрохімічне дослідження електродів на основі 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину та його комплексу з Co (II) 106

Органічна хімія

- ДАВИДЕНКО І.Г., КАЧКОВСЬКИЙ А.Д., СЛОМИНСЬКИЙ Ю.Л., ТОЛМАЧОВ А.І. Природа електронних переходів у ціанінових барвниках, похідних 7,8-дигідробензо[cd]фуоро[2,3-f]індолу 110
- ШПАНЬКО І.В., САДОВА І.В. Вплив структури і температури на швидкість реакцій 4-нітрофенілоксирану з аренсульфоновими кислотами у суміші діоксану та дигліму 116
- ЧЕПИШЕВ С.В., МАЗУРКЕВИЧ Ю.М., ЧОРНИЙ І.В., ПРОСЯНИК О.В. Заміщення аміногрупи в похідних амінофумарової кислоти N-нуклеофілами 120
- БРИЦУН В.М., МАЙБОРОДА О.І. Циклоконденсації 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів з 2-аміноазолами 126

Содержание

Неорганическая и физическая химия

БОНЬ В.В., ОРЫСИК С.И., ПЕХНЬО В.И. Особенности формирования новых комплексных соединений Rh (III) с 2-(2-гидроксибензоил)-N-метилгидразинкарботиоамидом	71
БЕСКРОВНАЯ О.Н., САВВИН Ю.Н., ДОБРОТВОРСКАЯ М.В. Пленки Ленгмюра–Блоджетт водорас- творимого комплекса рутения, иммобилизованного на полиамидоксикислоте поли-(4,4'-дифе- нил-оксид)-2-карбоксиизофталамида	77
СТРЕЛЬЦОВА Е.А., ТЫМЧУК А.Ф., ПУЗЫРЕВА И.В. Адсорбция и мицеллообразование хлоридов ал- килпиридиния в присутствии полиакриламида	80
РОЗАНЦЕВ Г.М., ИГНАТЬЕВА В.В. Термодинамические аспекты состояния ионов гетерополиволь- фратов лантанидов цериевой подгруппы	84
СОЙКА Л.Д., ДАШКЕВИЧ М., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО М.Б., ДАВЫДОВ В.М., АКСЕЛЬРУД Л.Г., КАЛЫЧАК Я.М. Кристаллическая структура соединений $R_5Pd_2In_4$ ($R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$)	90

Электрохимия

ОМЕЛЬЧУК А.А., УСКОВА Н.Н., БЛИЗНЮК А.В., САВЧУК Р.Н. Электрохимическое внедрение нат- рия и калия в InSb-, GaSb-электроды из щелочных растворов	95
ПИРСКИЙ Ю.К., БЕРЕЗОВСКАЯ А.В., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Гетерополиядерные комплексы Co(II)/Ni(II) с гексаметилендиаминтетраацетатом как прекурсоры электрокатализаторов восста- новления кислорода	99
КОВАЛЬЧУК Е.П., КОВАЛИШИН Я.С., КЕКИС И.В., ЛАГОЦКАЯ Р.В. Амперометрический уреазный биосенсор	103
ДЖАМБЕК А.А., ДЖАМБЕК О.И., МАКОРДЕЙ Ф.В., ЖИЛИНА З.И., ИШКОВ Ю.В. Электрохимичес- кое исследование электродов на основе 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина и его комплекса с Co (II)	106

Органическая химия

ДАВИДЕНКО И.Г., КАЧКОВСКИЙ А.Д., СЛОМИНСКИЙ Ю.Л., ТОЛМАЧЕВ А.И. Природа электронных переходов в цианиновых красителях, производных 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индола	110
ШПАНЬКО И.В., САДОВАЯ И.В. Влияние структуры и температуры на скорость реакций 4-нитро- фенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами в смеси диоксана и диглима	116
ЧЕПЫШЕВ С.В., МАЗУРКЕВИЧ Ю.Н., ЧОРНЫЙ И.В., ПРОСЯНИК А.В. Замещение аминогруппы в производных аминифумаровой кислоты N-нуклеофилами	120
БРИЦУН В.Н., МАЙБОРОДА Е.И. Циклоконденсации 3-(R ² -амино)-3-метилтио-1-R ¹ -пропенонов с 2-аминоазолами	126

Contents № 6

Inorganic and Physical Chemistry

BON' V.V., ORYSYK S.I., PECHNJO V.I. Forming features of novel Rh(III) complexes compounds with 2-(2-hydroxybenzol)-N-methylhydrazinecarbothioamides	71
BESKROVNAYA O.N., SAVVIN Yu.N., DOBROTVORSKAYA M.V. Langmuir–Blodgett films of a water-soluble ruthenium complex immobilized on poly-(4,4'-diphenyl oxide)-2-carboxyisophthalamide polyamideoxyacid	77
STRELTSOVA E.A., TYMCHUK A.F., PUZYRYOVA I.V. The adsorption and micelle formation of alkylpyridinium chlorides in the presence of polyacrylamide	80
ROZANTSEV G.M., IGNATYEVA V.V. The ion states thermodynamic aspects of the heteropolytungstate of cerium subgroup lanthanides	84
SOIKA L.D., DASHKEVICH M., BELAN B.D., MANYAKO M.B., DAVIDOV V.V., AKSELERUD L.G., KALYCHAK Ya.M. Crystal structure of $R_5Pd_2In_4$ compounds ($R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$)	90

Electrochemistry

OMEL'CHUK A.A., USKOVA N.N., BLIZNUYK A.V., SAVCHUK R.N. Electrochemical insertion of sodium and potassium in InSb-, GaSb-electrodes from alkali solutions	95
PIRSKY Yu.K., BEREZOVSKA A.V., KUBLANOVSKY V.S. Heteropolynuclear complexes of Co(II)/Ni(II) with hexamethylenediaminetetraacetate as precursors for the preparation of oxygen reduction electrocatalysts	99
KOVALCHUK Ye.G., KOVALISHIN Ya.S., KEKIS I.V., LAGOTSKAYA R.V. Amperometric urease biosensor	103
DZHAMBEEK A.A., DZHAMBEEK O.A., MAKORDEY F.V., ZHYLINA Z.I., ISHKOV Yu.V. The electrochemical research of air gas-diffusion electrodes on the basis of 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenyl)porphyrin and its complex with Co (II)	106

Organic Chemistry

DAVIDENKO I.G., KACHKOVSKII A.D., SLOMINSKII Yu.L., TOLMACHOV A.I. Nature of electron transitions in cyanine dyes, 7,8-dihydrobenzo[<i>cd</i>]furo[2,3- <i>f</i>]indole derivatives	110
SHPANKO I.V., SADOVAYA I.V. Effects of structures and temperatures on kinetics of reactions between 4-nitrophenyloxirane and arenesulfonic acids in dioxane–diglyme mixture	116
CHEPYSHEV S.V., MAZURKEVICH Yu.N., CHORNYI I.V., PROSYANIK A.V. Substitution of amine group in aminofumaric acid derivatives by <i>N</i> -nucleophiles	120
BRITSUN V.N., MAYBORODA Ye.I. Cyclocondensations of 3-(R^2 -amino)-3-methylthio-1- R^1 -propenones with 2-aminoazoles	126

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 54-386:(546.97+547.496.3)

В.В. Бонь, С.І. Орисик, В.І. Пехньо

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НОВИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК Rh (III)
З 2-(2-ГІДРОКСИБЕНЗОЇЛ)-N-МЕТИЛГІДРАЗИНКАРБОТІОАМІДОМ

Синтезовано та спектрально охарактеризовано нові комплексні сполуки родію (III) з амбідентним органічним лігандом 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом (H_4L). Встановлено вплив умов синтезу на спосіб координації органічного реагенту: в кислому середовищі ліганд координований до центрального йона родію тридентатно-циклічно в тіонній формі; при підвищенні рН (>5) відбувається внутрішньомолекулярне перегрупування в органічній молекулі з утворенням триазольного кільця і бідентатно-циклічною координацією трьох молекул новоутвореного ліганду.

В науковому плані інтерес до $(-NH-NH-C(=S)-NH-)$ -вмісних лігандних систем зумовлений наявністю в складі їх молекул ряду нуклеофільних центрів та функціональних груп, геометрія розташування яких та електронна конфігурація металу-комплексотворювача дають можливість синтезувати цілий ряд нових моно-, бі- або поліядерних комплексів з різноманітним способом координації лігандів.

У практичному аспекті гетероциклічні тіоні викликають значний інтерес, оскільки імітують цистеїн у металлоензимах, для них характерна електронна та структурна будова, подібна активним центрам в "соррег blue" протеїнах [1, 2]. Крім того, в комплексах з металами вони проявляють широкий спектр біологічної активності — протипухлинної [3], антиметастатичної [4], антибактеріальної [5] та противірусної [6].

2-(2-Гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамід (H_4L) — амбідентний органічний ліганд із стерично вигідним для комплексотворення роз-

міщенням гетероатомів, тому з йонами металів може утворювати комплекси, в яких N-, O-, S-атоми беруть участь у донорно-акцепторній взаємодії. Для нього, як і для більшості амідо- та тіовмісних сполук, характерна амідо-імідольна (I–II) та тіон-тіольна (I, III–IV) таутомерія (схема 1). При цьому взаємодія з йонами металів забезпечує координацію тільки однієї з наведених таутомерних форм.

До складу H_4L входять як "м'які" (S, N) згідно з принципом ЖМКО, так і "жорсткі" (O) донорні центри, що дає можливість утворювати координаційні зв'язки з основами різної "жорсткості" [7]. У зв'язку з цим оптимальним об'єктом для дослідження комплексотворення з H_4L може стати Rh (III), який згідно з ЖМКО є представником основ середньої "жорсткості". Однак виконані нами дослідження свідчать про важливу роль у формуванні різнотипних комплексів умов синтезу.

Відомо, що в солянокислих і хлоридних водних розчинах родій присутній у формі хлороаквакомплексів, в яких проявляє ступінь окиснення +3.

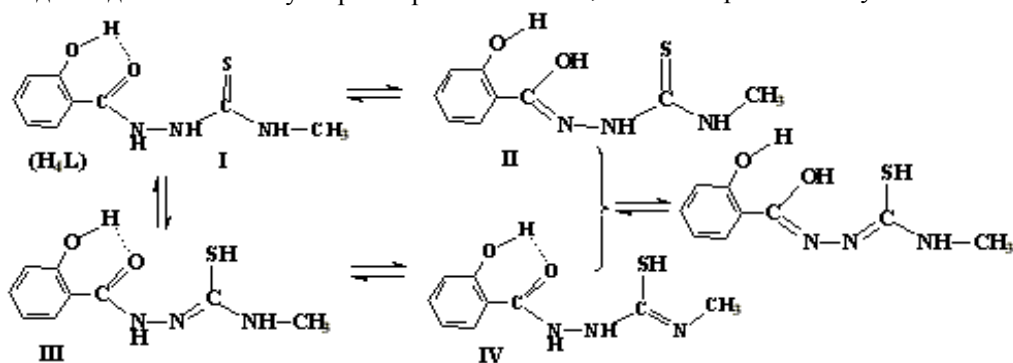


Схема 1.

При кімнатній температурі та нагріванні вони підлягають реакції акваатації та гідролізу. При цьому гідролітичні процеси не супроводжуються зміною ступеня окиснення металу. Відбувається утворення різних аквахлорокомплексів складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$ та $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{n-3}$ ($0 < n < 6$), кожен з яких може по-різному вступати у взаємодію з молекулами лігандів, що приводить до утворення різного складу, будови та властивостей сполук. Тому інформація про стан родію в умовах синтезу є ключовим питанням при вивченні його комплексоутворення з лігандними системами [8].

При взаємодії етанольних розчинів RhCl_3 з H_4L ($\text{M}:\text{L}=1:2$) у кислому середовищі (pH 3) виділено катіонний комплекс родію (III) валового складу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$.

У низькочастотній області ЕСП комплексу присутні три плечеподібні смуги поглинання, дві з яких при 24300, 26200 cm^{-1} (рис. 1) характеризують електронні переходи в йоні Rh^{3+} відповідно $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$, $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$, а третя при 28000 cm^{-1} відповідає внутрішньолігандному переходу $n \rightarrow \pi^*$ C=S-групи [9]. Інші смуги поглинання при 30200 та 31500 cm^{-1} обумовлені переходами з переносом заряду S $\rightarrow$ Rh, N $\rightarrow$ Rh та внутрішньолігандними $n \rightarrow \pi^*$ -переходами C=O-групи [10].

Слід відмітити, що в ЕСП індивідуального ліганду H_4L не відмічено смуги поглинання, обумовленої внутрішньолігандним $n \rightarrow \pi^*$ -переходом C=S-групи. Однак уширена смуга поглинання з максимумом при 32700 cm^{-1} характеризує домінуючий, чітко виражений акцепторний ефект карбонільної C=O-групи, внаслідок якого ефект C=S-групи, розміщеної в одній площині з C=O, повністю нівелюється. Імовірно, що появу внутрішньолігандного $n \rightarrow \pi^*$ -переходу C=S-групи в спектрі комплексу при 28000 cm^{-1} зумовлено розміщенням функціональної групи C=S (внаслідок координації до металу) в протилежній площині відносно C=O-групи в молекулі комплексу. А смуга поглинання $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в C=O внаслідок комплексоутворення зазнає батохромного зміщення на 1400 cm^{-1} [11]. Такий характер високочастотної області спектру комплексу зумовлений координацією ліганду до металу та появою відповідних хромофор [Rh-S], [Rh-N] та [Rh-O]. Таким чином, зафіксовані смуги поглинання комплексу характерні для сполук Rh (III) з псевдооктаедричною будовою координаційного вузла [12]. Дані спектрів опосередковано свідчать про координацію молекул ліганду до Rh (III) атомами кисню OH-груп, азоту та сірки тіоамідної групи.

У слаболужному середовищі (pH 9) при три-

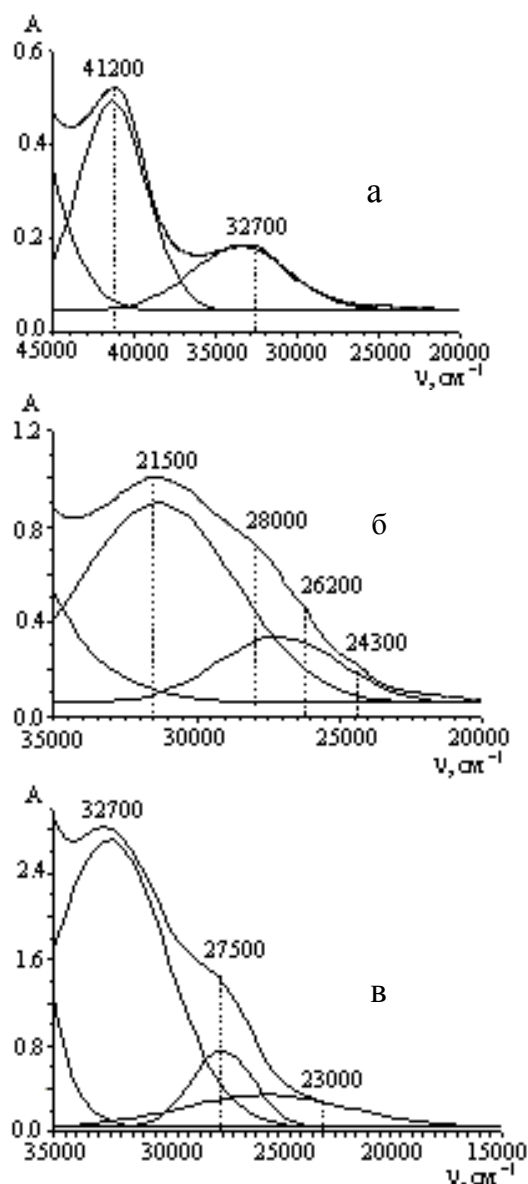


Рис. 1. Електронні спектри поглинання ліганду та комплексів Rh(III) на його основі: а — H_4L ; б — $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$; в — $[\text{RhL}'_3]$.

валому нагріванні розчинів вихідних реагентів ($\text{M}:\text{L}=1:3$) відбувається молекулярне перегрупування H_4L з утворенням триазольного кільця. Встановлено, що перетворення H_4L в триазол проходить вже при $\text{pH} > 5$. При цьому виділено комплекс складу $[\text{RhL}'_3]$.

В ЕСП даного комплексу слабовиражена смуга поглинання $d-d$ -переходу в йоні Rh^{3+} розміщена при 23000 cm^{-1} . Наступні дві смуги поглинання відповідають тіюльній формі ліганду (хромофора [C-S] при 27500 cm^{-1}) та $n \rightarrow \pi^*$ -переходу новоутворених C=N-груп і хромофора [Rh-N] при 32700 cm^{-1}) (рис. 1) [13].

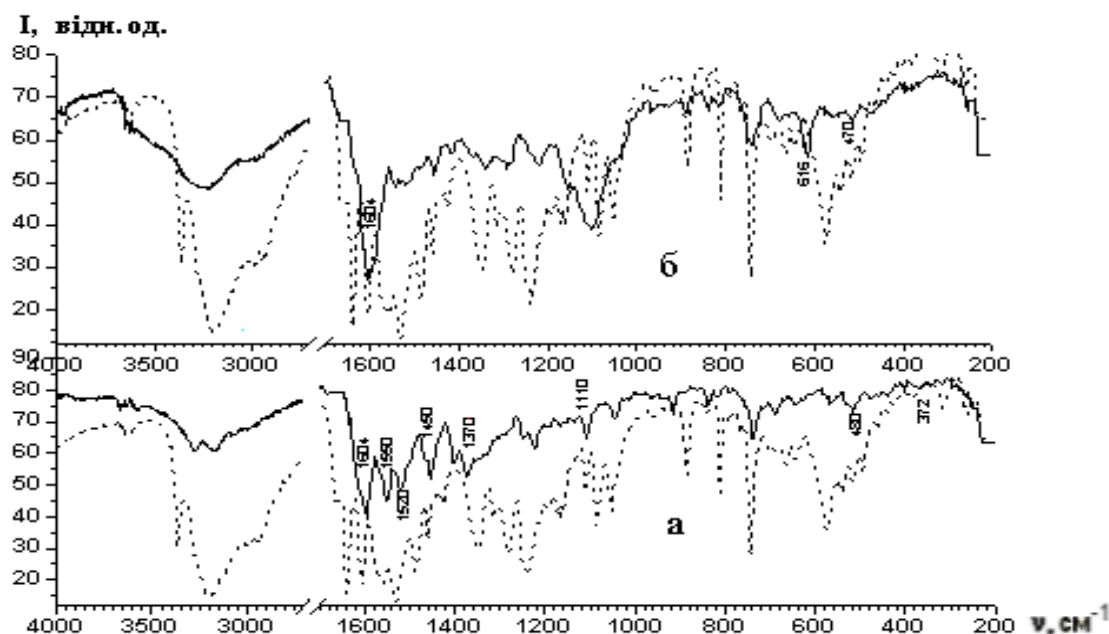


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання ліганду (H_4L) та комплексів Rh (III) на його основі: *a* — $[Rh(H_3L)_2]Cl$; *б* — $[RhL'_3]$.

Для встановлення структурних фрагментів, характеру координації ліганду та місця локалізації координаційного зв'язку в синтезованих комплексах проведено аналіз характеристичних смуг поглинання ІЧ-спектрів комплексів та індивідуального 2-(2-гідроксibenзоїл)-*N*-метилгідазинкарботіюаміду (рис. 2).

В ІЧ-спектрі H_4L інтенсивна смуга $\nu(C=O)$ розміщена при 1640 cm^{-1} з характерним для неї плечем при 1670 cm^{-1} (рис. 2, штрихпунктир). Коливання $\nu(N-H)$ проявляються у вигляді широкої смуги при 3200 cm^{-1} , що повністю відповідає положенню смуг "амід I" і валентних коливань зв'язаної NH -групи вторинних амідів [14]. Поглинання гідроксильної OH -групи проявляється в ІЧ-спектрі у вигляді тонкої, інтенсивної, гостро вираженої смуги при 3370 cm^{-1} . Асиметричні та симетричні валентні коливання CH_3 -групи зафіксовані у вигляді малоінтенсивних дублетних смуг поглинання при $3000, 2970\text{—}2950\text{ cm}^{-1}$. В діапазоні частот $1700\text{—}800\text{ cm}^{-1}$ проявилися (рис. 2) коливання зв'язків ($\nu_s\delta_{as}(NH) + \nu_s(NCS), \delta(N-C-N)$ і $\nu(C=S)$) [15—17]. При цьому смуги поглинання в області $1400\text{—}1300\text{ cm}^{-1}$ запропоновано віднести до тіоацетамідного фрагменту; $1200\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$ — до коливань вторинних тіоамідів. У наведеному діапазоні частот ІЧ-спектрів смуги поглинання зазнають значних змін при комплексоутворенні. В синтезованому комплексі $[Rh(H_3L)_2]Cl$ смуги поглинання тіоамідного фрагменту зазнають наступних зміщень: $1560\text{—}1550$,

$1530\text{—}1520$ — $\Delta\nu(N-CS-N) = 10\text{ cm}^{-1}$, $1350\text{—}1370$ ($\Delta\nu = 20\text{ cm}^{-1}$); $1240\text{—}1225\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 15\text{ cm}^{-1}$); $1085\text{—}1105$ ($\Delta\nu = 20\text{ cm}^{-1}$); $810\text{—}740\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 70\text{ cm}^{-1}$). Крім того, в ІЧ-спектрі даного комплексу відсутня смуга поглинання $\nu(OH)$ гідроксильного фрагменту, що пов'язано з його депротонуванням і утворенням ковалентного зв'язку $Rh-O$. Перекривання смуг поглинання різних груп атомів перешкоджає відокремити в низькочастотній області спектру валентні коливання зв'язку $Rh-O$. В цій же області спектру присутні нові смуги поглинання при 480 і 365 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням зв'язків $Rh\leftarrow N$ та $Rh\leftarrow S$ відповідно [15—17]. Таким чином, на основі даних ЕСП та ІЧ-спектрів можна припустити, що в комплексній сполуці $[Rh(H_3L)_2]Cl$ реалізується координаційний вузол, в якому центральний атом родію знаходиться в псевдооктаедричному оточенні гетероатомів O -, N -, S - відповідно депротонованого гідроксильного та тіоамідного угруповань.

Як вже було зазначено вище, в лужному середовищі при $pH\ 9$ ліганд зазнає триазольного перегруповання (схема 2). Із загальних міркувань координацію його до $Rh(III)$ можна передбачити бідентатно-циклічно атомом кисню депротонованої OH -групи та азометиновим азотом триазольного фрагменту з утворенням комплексу $[RhL'_3]$. Про таку координацію свідчать і дані ЕСП та ІЧ-спектрів. У високочастотній області, як і в попередньому випадку, відсутня смуга поглинання $\nu(OH)$, що

вказує на її депротонування з утворенням зв'язку Rh–O. Відсутня також і смуга поглинання C=O карбонільного фрагменту. Замість неї з'являється інтенсивна смуга при 1605 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням $\nu(\text{C}=\text{N})$ -групи. В низькочастотній області ІЧ-спектра присутня також нова дублетна смуга при $620\text{--}630\text{ см}^{-1}$, яка згідно з літературними даними обумовлена перетворенням $\text{C}=\text{S}$ в $(\text{C}-\text{S})^-$ -фрагмент [15]. Смуго поглинання, відповідну валентному коливанню зв'язку Rh–O, як і в ІЧ-спектрі комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$, з тієї ж причини важко ідентифікувати. В той же час коливання зв'язку $\text{Rh}\leftarrow\text{N}$ проявляється смугою поглинання при 470 см^{-1} .

Для вивчення складу та будови сполук у твердому стані широко застосовують метод рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФС). Положення спектральної лінії елемента дозволяє встановити не тільки його валентний стан, але і спосіб координації молекул ліганду, ближнє оточення центрального йона в координаційній сфері комплексу. Відомо, що в деяких випадках взаємодія солей Rh (III) з органічними системами може супроводжуватись відновленням його до двохвалентного стану [18]. Однак за даними РФС, в умовах синтезу, родій (III) не відновлюється. В комплексах родію $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ та $[\text{RhL}'_3]$ значення $E_{\text{зв}} \text{Rh}3d_{5/2}$ складає 310.6 і 310.3 еВ, що відповідає його трьохвалентному стану (рис. 3). Різниця ($\Delta E_{\text{зв}} \text{Rh}3d_{5/2} = 0.3\text{ еВ}$) в значеннях $E_{\text{зв}} \text{Rh}3d_{5/2}$ для синтезованих комплексів обумовлена різним донорним оточенням центрального йона. Відомо, що ліганди, які

містять в своєму складі акцепторні угруповання атомів (F, NO_2 , C_2H_2 , CO, H_2O), відтягують електронну густину від центрального атома і таким чином сприяють збільшенню $E_{\text{зв}}$ металу.

$[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ та $[\text{RhL}'_3]$ відрізняються не тільки координацією ліганду, але і його природою. У випадку $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ у лігандній частині молекули наявне акцепторне карбонільне угруповання $\text{C}=\text{O}$, присутність якого може обумовити зростання $E_{\text{зв}}$ металу до 1 еВ. Однак у координації воно скоріш за все участі не приймає, що обумовлює зростання $\Delta E_{\text{зв}} \text{Rh}3d_{5/2}$ тільки до 0.3 еВ порівняно до $[\text{RhL}'_3]$, в умовах синтезу якого проходить циклізація ліганду з утворенням триазольного кільця, внаслідок чого відбувається координація його до металу без участі $\text{C}=\text{O}$ -угруповання.

На основі даних РФС за значенням енергій зв'язку атомів у складі індивідуального та координованого ліганду можна опосередньо встановити донорні атоми ліганду, які приймають участь у координації до центрального йона. У випадку координації ліганду до центрального йона металу атомом азоту або сірки значення $E_{\text{зв}} \text{S}2p$ і $E_{\text{зв}} \text{N}1s$ зростає в порівнянні з таким для індивідуальної молекули ліганду, оскільки процес супроводжується зміщенням частини електронної густини атома-донора до центрального атома. Відома кореляція між значеннями $\text{N}1s$ і міжатомною відстанню $R(\text{M}-\text{N})$. Якщо ця відстань R перевищує суму ковалентних радіусів $\Sigma R_{\text{ков}}$ металу і атома азоту, то взаємодія $\text{M}-\text{N}$ слабка і значення буде близьке до відповідного для індивідуального ліганду [19–21].

При розкладанні РФС-лінії $\text{N}1s$ H_4L на компоненти отримано три значення $E_{\text{зв}} \text{N}1s$ — 400.1, 400.6 і 401.2 еВ (з рівним співвідношенням вкладів), що відповідають трьом нееквівалентним станам атомів азоту в молекулі некоординованого ліганду. У досліджених комплексах $E_{\text{зв}}$ максимумів компонент $\text{N}1s$ -лінії відносно $E_{\text{зв}}$ некоординованого ліганду не змінюються, що свідчить про слабку донорно-акцепторну взаємодію між атомами азоту ліганду та центральним йоном металу (або суперпозицію компонент $\text{N}1s$ -лінії).

Енергії зв'язку $\text{S}2p$ -ліній некоординованого ліганду

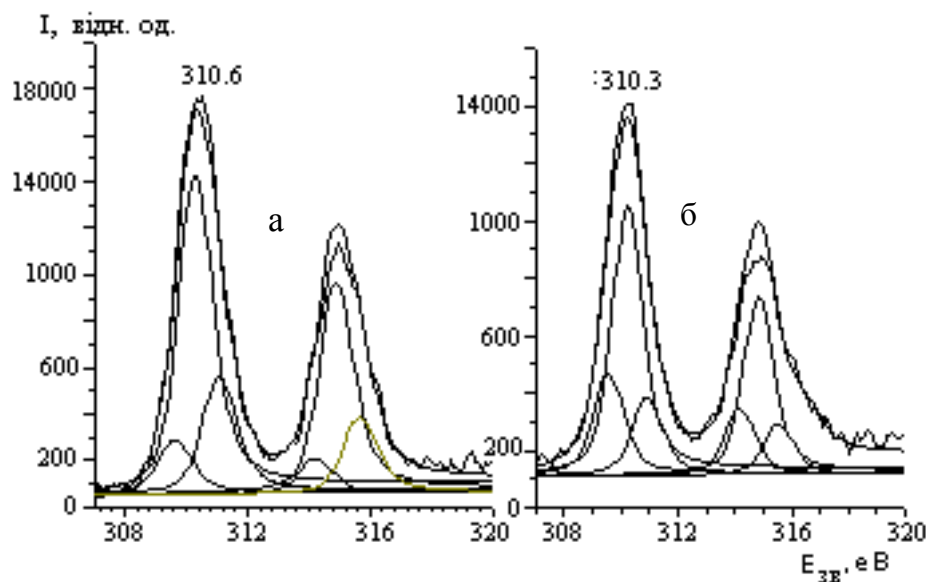
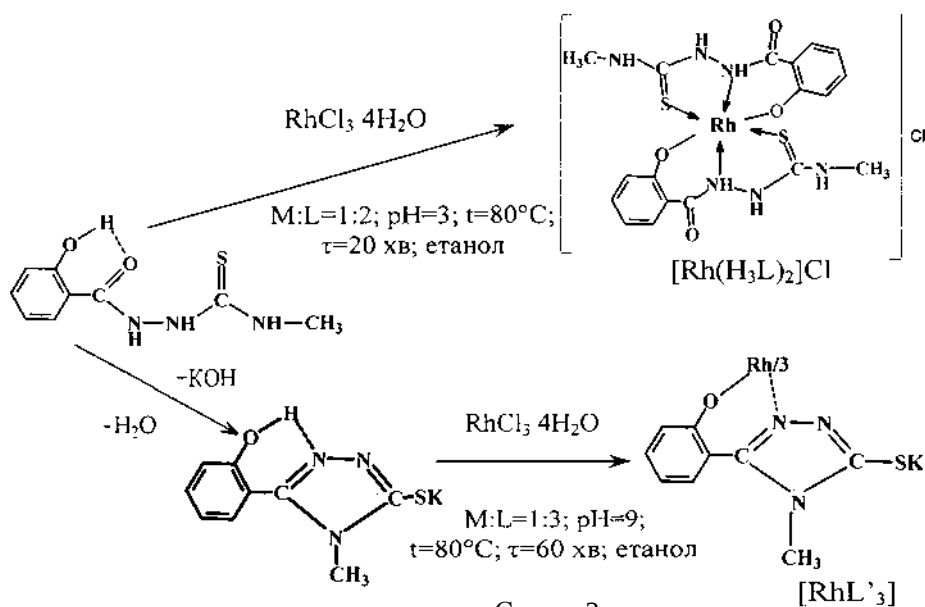


Рис. 3. РФС $\text{Rh}3d_{5/2}$ - та $\text{Rh}3d_{3/2}$ -ліній для комплексів родію:
а — $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$; б — $[\text{RhL}'_3]$.



та комплексів $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ і $[\text{RhL}'_3]$ відрізняються. Спостерігається зміщення максимуму $\text{S}2\text{p}$ -лінії у відповідних комплексах у бік більших енергій на 1.3 та 1.2 еВ відповідно. Це свідчить про наявність атома сірки в складі координаційних вузлів комплексів. Збільшення зміщення максимуму $\text{S}2\text{p}$ -лінії в спектрі комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ відносно спектра індивідуального ліганду на $\Delta E_{\text{зв}} \text{S}2\text{p} = 1.3$ еВ можна пояснити внутрішньомолекулярним перегрупуванням у молекулі ліганду у відповідності до запропонованої будови комплексу за схемою 2.

Методом РФС доведено зовнішньо- та внутрішньосферне розміщення атомів хлору в кінцевих та місткових положеннях комплексів. Оскільки зовнішньосферні атоми хлору негативно заряджені, то їх енергія в координаційних сполуках $E_{\text{зв}} \text{Cl}2\text{p} \leq 198.4$ еВ. Усі внутрішньосферні атоми хлору комплексів, в яких метал не зв'язаний з сильним донорним атомом ліганду (наприклад PPh_3 або Py), характеризуються значенням $E_{\text{зв}} \text{Cl}2\text{p} > 198.4$ еВ [20]. Тому значення $E_{\text{зв}} \text{Cl}2\text{p}$ 198.3 еВ для комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ однозначно характеризує його зовнішньосферне розташування. У випадку $[\text{RhL}'_3]$ сигнал в області $E_{\text{зв}} \text{Cl}2\text{p}$ -рівня не зареєстровано, що свідчить про відсутність хлору в складі комплексу.

Таутомерну форму координованого ліганду та місце локалізації координаційного зв'язку в комплексах встановлено ЯМР ^1H спектроскопією.

У сильному полі спектру ЯМР ^1H 1-(2-гідроксибензоїл)-4-метилтіосемикарбазиду зафіксовано дублетний сигнал протонів CH_3 -групи з хімічним зсувом 2.89 м.д. (таблиця). Сигнали чотирьох протонів ароматичної системи розміщені при 6.90–

7.90 м.д. Слабо виражений дублетний сигнал при 8.13 м.д. відповідає протону групи NH , який розміщений поряд з CH_3 -групою. Сигнали при 9.45 і 10.55 м.д. віднесені до NH -груп тіоамідного і амідного фрагментів відповідно. Протон OH -групи має найбільший час релаксації і спостерігається в спектрі при 11.95 м.д. [22, 23].

В ЯМР ^1H спектрі комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ зафіксовано значний слабопольний зсув сигналів всіх протонів груп NH (таблиця), що обумовлено розміщенням їх у складі металоциклу. Відсутність у спектрі

комплексу сигналу протону OH свідчить про депротонування гідроксильної групи при координації ліганду до йона металу фенольним атомом кисню. В слабкому полі спектру комплексу $[\text{RhL}'_3]$ відсутні сигнали протонів NH -груп, що підтверджує факт триазольного перегрупування молекули ліганду в умовах синтезу.

Таким чином, в результаті взаємодії Rh (III) з 2-(2-гідроксибензоїл)- N -метилгідразинкарботіоамідом отримано комплексні сполуки складу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ та $[\text{RhL}'_3]$, в яких ліганд координований до центрального атома різними способами (схема 2). В комплексі катіонного типу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ реалізується типова хелатна координація ліганду з утворенням одночасно п'яти- та шестичленного

Дані ЯМР ^1H органічного реагенту та комплексів родію з ним

Сполука	δ , м.д.; J , Hz
H_4L	2.88 д (3H, $J=4.5$, CH_3); 6.93 м (2H, ArH); 7.45 т (1H, $J=7.65$, ArH); 7.85 д (1H, $J=7.2$, ArH); 8.13 д (1H, $J=4.5$, NH); 9.45 с (1H, NH); 10.55 с (1H, NH); 11.95 с (1H, OH)
$[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$	2.96 д (3H, CH_3); 6.95 м (4H, ArH); 7.48 т (2H, ArH); 7.96 д (2H, $J=7.8$, ArH); 8.76 с (1H, NH); 10.89 с (1H, NH); 12.39 с (1H, NH)
$[\text{RhL}'_3]$	2.87 д (3H, $J=4.1$, CH_3); 6.69 м (1H, ArH); 7.06 т (1H, $J=8.1$ ArH); 7.97–8.06 м (2H, ArH)

металоциклів. У слаболужному середовищі органічний реагент зазнає внутрішньомолекулярного перегрупування з утворенням триазольного кільця і при взаємодії з Rh (III) отримано комплекс $[\text{RhL}'_3]$, в якому реалізується бідентатно-циклічна координація трьох молекул ліганду.

Склад та будову комплексів встановлено методами елементного хімічного аналізу, ЕСП, ІЧ-, РФС-, та ЯМР ^1H -спектроскопії. Особливістю ЕСП комплексів є наявність широкої смуги поглинання при 28000 см^{-1} , що характеризує коливання $n \rightarrow \pi^*$ -переходу $\text{C}=\text{S}$ -групи, вказуючи безпосередньо на розміщення її в протилежній площині відносно $\text{C}=\text{O}$ при комплексоутворенні. Специфікою ІЧ-спектрів комплексів є наявність в $[\text{RhL}'_3]$ дублетної смуги поглинання при $620\text{--}630\text{ см}^{-1}$, яка обумовлена перетворенням $\text{C}=\text{S}$ у фрагмент $(\text{C}-\text{S})^-$, що підтверджує перегрупування ліганду в триазол при комплексоутворенні. За даними РФС встановлено, що в досліджуваних комплексах атом родію знаходиться в трьохвалентному стані, з координацією тіосемикарбазону до центрального йона різними способами. Зсув максимуму $\text{S}2p$ -лінії в спектрі комплексу $[\text{RhL}'_3]$ відносно спектра індивідуального ліганду на $\Delta E_{\text{зв}}\text{S}2p = 1.2\text{ eV}$ свідчить про триазольне перегрупування молекули ліганду при комплексоутворенні. Методом РФС показано наявність у комплексі $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ зовнішньосферного атома хлору.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы и спектрально охарактеризованы новые комплексные соединения родия (III) с амбидентным органическим лигандом 2-(2-гидроксibenzoil)-N-метилгидразинкарботиоамидом (H_4L). Установлено влияние условий синтеза на способ координации органического реагента: в кислой среде лиганд координирован к центральному иону родия тридентатно-циклически в тионной форме; при $\text{pH} > 5$ происходит внутримолекулярная перегруппировка в органической молекуле с образованием триазольного кольца и бидентатно-циклической координацией трех молекул новообразованного лиганда.

SUMMARY. A new rhodium (III) complex compounds with ambident organic reagent have been synthesized and investigated by spectroscopic methods. It has been shown, that the synthesis conditions has a general effect on the molecular structure of the synthesized complexes. The tridentate coordination of the ligand molecules in the tionic tautomeric form take place in the acid medium. If the pH is greater than 5, the intramolecular regrouping is occurring. Under such conditions three molecules of the

newly synthesized organic compound are coordinate to the rhodium ion by bidentate way.

1. Rodriguez-Arguelles M.C., Ferrari M.B., Fava G.G. et al. // J. Inorg. Biochem. -1995. -58. -P. 157—165.
2. Casas J.S., Garcia-Tasende M.S., Maichle-Mossmar C. et al. // Ibid. -1996. -62. -P. 41—45.
3. Quiroga A.G., Perez J.M., Montero E.I. et al. // J. Inorg. Biochem. -1999. -75. -P. 293—297.
4. French F.A., Blanz Jr. E.J. // J. Med. Chem. -1996. -9. -P. 585—589.
5. Dobek A.S., Klayman D.L., Dickson E.T. et al. // Antimicrob. Agents Chemother. -1980. -18. -P. 27—32.
6. Shipman Jr.C., Smith H., Drach J.C., Klayman D.L. // Antiviral Res. -1986. -6. -P. 197—203.
7. Пирсон Р.Г. Жесткие и мягкие кислоты и основания // Успехи химии. -1971. -40, № 7. -С. 1259—1282.
8. Буслаева Т.М., Симонова С.А. // Координац. химия. -1999. -25, № 3. -С. 165—176.
9. Sahni S.K., Jain P.C., Rana V.B. // Indian J. Chem. -1979. -18. -P. 161—168.
10. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.Ш., Валямова Ф.Г., Васильева Е.В. // Журн. неорганической химии. -1999. -44, № 2. -С. 226—232.
11. Рао Ч.Н.Р. Электронные спектры в химии. -М.: Мир, 1964.
12. Буслаева Т.М., Симонова С.А. // Координац. химия. -2000. -26, № 6. -С. 403—411.
13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987.
14. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / Пер. с англ. к.х.н. Ю.А. Пентина. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
15. Pandey O.P., Sengupta S.K., Mishra M.K., Tripathi C.M. // Bioinorg. Chem. and Applications. -2003. -1. -P. 35—41.
16. Agarwal R.K., Prasad S. // Turk. J. Chem. -2005. -29. -P. 289—295.
17. Singh R.V., Fahmi N., Biyala M.K. // J. Iranian Chem. Soc. -2005. -№ 2. -P. 40—47.
18. Щукарев С.А., Лобанева О.А., Иванова М.А., Кононова М.А. // Вестн. ЛГУ. Сер. физ.-хим. -1961. -№ 10. -С. 152—155.
19. Нефедов В.И. // Координац. химия. -1975. -1, № 3. -С. 291—318.
20. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
21. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. -М.: Мир, 1966.
22. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Под ред. д.х.н. проф. Ю.А. Устынюка. -М.: Мир, 1992. -С. 307—329.
23. Breitmaier E., Voelter W. ^{13}C NMR Spectroscopy. Methods and applications in organic chemistry. 2nd ed. -Weinheim; New York: Verlag Chem., 1978. -P. 344.

О.Н. Безкровная, Ю.Н. Саввин, М.В. Добротворская

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОЛИАМИДОКСИКИСЛОТЕ ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)-2-КАРБОКСИИЗОФТАЛАМИДА *

Исследованы процессы формирования пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе поли-(4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамида (РА) и водорастворимого комплекса (трис(2,2-пиридил)рутений (II) хлоридгексагидрата (Rut)). Показано, что конформационные превращения при сжатии монослоев обусловлены вытеснением комплекса с границы раздела вода—воздух в объем субфазы. Установлено, что сжимаемость монослоя системы (РА—Rut) меньше, чем в монослое системы стеариновая кислота—Rut. Методами оптической и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено, что при одинаковом количестве монослоев в ЛБ-пленках адсорбция комплекса рутения на монослой полимера выше, чем в стеариновой кислоте.

Комплексы рутения (II) с бипиридиловыми лигандами, благодаря низким окислительно-восстановительным потенциалам и хемилюминесцентным свойствам, в настоящее время интенсивно исследуются с целью разработки селективных химических и биологических сенсорных систем [1, 2]. Обычно такие комплексы в “рабочем” состоянии находятся либо в соответствующем растворе, либо в органических (чаще полимерных) пленках. Причем вследствие ограниченной растворимости в полимерных матрицах его предельная концентрация обычно невелика [1—5].

Особый интерес представляют высокоорганизованные пленки, целиком или частично состоящие из хемилюминесцентных молекул с контролируемой ориентацией и распределением в объеме этих структур. Основным методом формирования таких молекулярных ансамблей, как известно, является метод Ленгмюра–Блоджетт [4—7]. В настоящее время проведены исследования ЛБ-пленок как на основе амфифильных комплексов рутения [3], так и водорастворимых, полученных методом темплатного синтеза [4, 5].

В качестве темплатной системы для формирования монослоев комплексов рутения использована ароматическая полиамидокислота, в частности, полифенилоксидкарбоксиизофталамидная кислота, прекурсор для широко используемых полиимидов [6].

Однако указанная выше полиамидокислота не обладает достаточной гидрофобностью для формирования стабильных ленгмюровских монослоев на границе раздела вода—воздух [8]. Известные способы увеличения стабильности неленгмюровских соединений включают химическую прививку длинноцепочечных углеводородных ради-

калов ($-C_{17}H_{35}$ и выше) к карбоксильной группе, совместное нанесение на поверхность субфазы полиамидокислоты и соответствующего амина со спонтанным образованием амфифильной полимерной соли [8] и введение в водную субфазу двухвалентных ионов металлов с образованием нерастворимой поверхностной соли [9].

Практически отсутствие работ по изучению мо- и мультислойных пленок ЛБ на основе комплексов рутения и полиамидокислоты послужило стимулом проведения настоящих исследований.

Целью работы является изучение условий формирования ленгмюровских монослоев водорастворимых комплексов (трис(2,2-пиридил)рутений (II) хлоридгексагидрата на темплатах на основе олигомера полифенилоксидкарбоксиизофталамида.

В работе использована стеариновая кислота (HSt); октадециловый спирт (ODS) квалификаций х.ч.; полиамидокислота — поли-(4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамид (рис. 1, а); водорастворимый комплекс рутения — (трис(2,2-пиридил)рутений (II) хлоридгексагидрат (Rut) фирмы Aldrich (рис. 1, б).

Исходные растворы HSt и ODS (для стабилизации РА на границе раздела вода—воздух, с молярным отношением РА:ODS = 2:1) с концентрациями $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ готовили в хлороформе квалификаций х.ч., раствор РА ($1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) — в смеси растворителей хлороформ—диметилформамид (х.ч.), взятых в соотношении 1:1. В качестве субфазы использовались растворы комплекса рутения в бидистиллированной воде с концентрациями $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

Процесс формирования монослоев и изучение их поверхностных изотерм сжатия проводили в ленгмюровской ванне (НИОПИК, Москва). По-

* Работа выполнена при частичной поддержке гранта УНТЦ G-77.

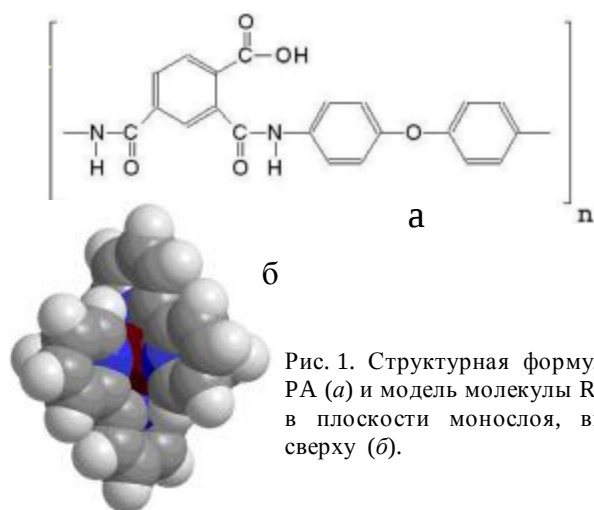


Рис. 1. Структурная формула РА (а) и модель молекулы Rut в плоскости монослоя, вид сверху (б).

верхностное давление, π , регистрировали с помощью весов Вильгельми с точностью измерения $\pm 0.3 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ($20.0 \pm 0.5^\circ \text{C}$). Состояние монослоев на поверхности водной субфазы исследовали путем построения изотерм сжатия (π —А-изотерм), где А — площадь, приходящаяся на молекулу (для монослоя HSt), или одно полимерное звено (для системы РА—ОДС). Точность измерения площади на молекулу (звено) составляла $\pm 1 \div 2 \text{ \AA}^2$. По изотермам сжатия определяли давления переноса монослоев на подложку для исследованных систем: $\pi = 30 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ для HSt и РА—ОДС; $25 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ для РА, соответствующие области наиболее конденсированного состояния и давление коллапса, π_k . Растворы HSt, РА и РА—ОДС капельным способом наносили на поверхность водной субфазы с растворенным комплексом рутения, выдерживали 5 мин (для растекания монослоя на поверхности воды и испарения растворителя) и затем сжимали со скоростью $3 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Значения pH (± 0.04) контролировали с помощью иономера И-160М со стеклянным электродом как индикаторным и стандартным хлоридсеребряным электродом в качестве электрода сравнения. Спектры поглощения и люминесценции ЛБ-пленок измеряли на спектрофотометрах Specord M 40 и СДЛ-2 соответственно. Элементный анализ ЛБ-пленок на подложках проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре XPS-800 Kratos, определяя относительную интегральную интенсивность линий спектра фотоэлектронов C1s, O1s, Si2p и Ru3p остовных оболочек. Толщина анализируемых слоев пленки $\sim 5\text{—}10 \text{ нм}$.

Известно, что положительно заряженные бипиридиловые комплексы двухвалентного рутения

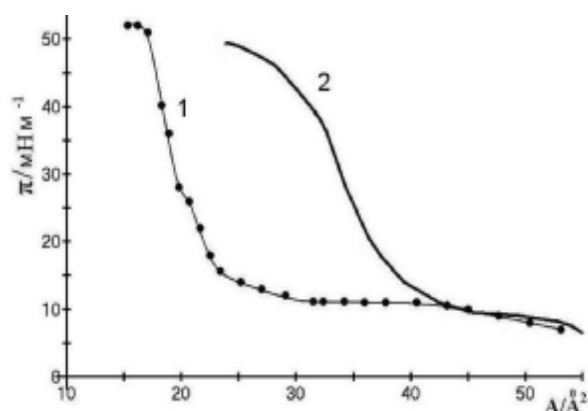


Рис. 2. π —А-изотермы монослоев HSt (1) и смеси РА—ОДС (2:1) (2). Монослои получены на субфазе, содержащей Rut с концентрацией $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 4.9.

могут быть иммобилизованы на отрицательно заряженные монослои лентгмюрогенных соединений. В результате адсорбции Rut на монослой HSt на поверхности водной субфазы образуются амфифильные ионные пары HSt—Rut [4, 5]. На изотермах сжатия (рис. 2) в области значений, соответственно, $\pi = 7 \div 12 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (для монослоя HSt) и $\pi = 10 \div 11 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (РА—ОДС) появляется плато, означающее конформационную перестройку в монослое, обусловленную, предположительно, “выдавливанием” молекул Rut с границы раздела вода—воздух при сжатии монослоя в объем субфазы. Поверхностное давление, при котором наступает коллапс монослоя, составляет для пленок HSt и РА—ОДС 52 и $47 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно. С увеличением π уменьшается сжимаемость монослоев ($\delta = -(1/A)(\partial A / \partial \pi)_T$ [7]), что связано с переходом молекул в более плотное конденсированное состояние. При поверхностных давлениях 15 и $30 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ величина δ снижается для монослоев HSt и РА—ОДС: с 0.047 до $0.023 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ и с 0.026 до $0.005 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно.

Площадь, приходящаяся на молекулу HSt (A_0 , полученная экстраполяцией прямолинейного участка π —А изотермы на ось абсцисс), составляет $21 \text{ \AA}^2$ [10] на чистой водной субфазе, а на субфазе, содержащей растворенный комплекс Rut — $23 \text{ \AA}^2$. Наблюдаемое незначительное увеличение A_0 (на $2\text{—}3 \text{ \AA}^2$) согласуется с данными, представленными в работах [4, 5] и объясняется образованием на субфазе с Rut менее плотно упакованной структуры, чем на субфазе, не содержащей комплекса. В то же время расчетная площадь проекции молекулы Rut на границу раздела вода—воздух (метод AM1, МОРАС) составляет $\sim 100 \text{ \AA}^2$. Для системы РА—ОДС (2:1) на субфазе с Rut площадь, приходящая

ся на полимерное звено, составляет $\sim 42.5 \text{ \AA}^2$. Следовательно, на семь звеньев PA в монослой может приходиться не более трех молекул Rut.

Сравнительный анализ спектров оптического поглощения для систем PA—ODS—Rut, PA—Rut и HSt—Rut показывает, что при одинаковом количестве слоев оптические плотности в длинноволновом максимуме поглощения относятся как 1:0.8:0.3 (рис. 3). Вероятно, имеет место более низкая адсорбируемость Rut на монослой HSt по

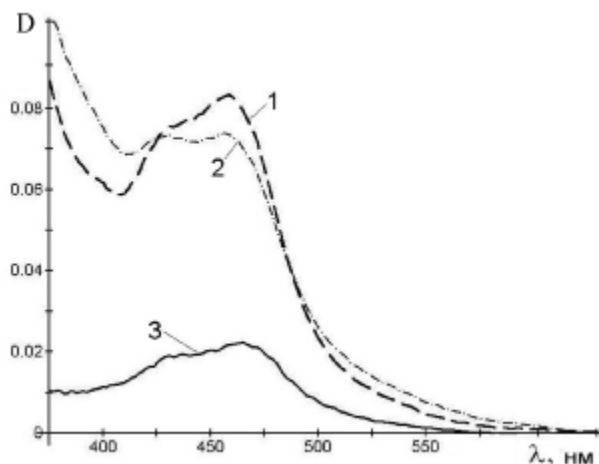


Рис. 3. Спектры поглощения пленок ЛБ, полученных на субфазе, содержащей Rut ($C_{\text{Rut}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$): HSt (1), PA (2), PA—ODS (2:1) (3); $n=40$, pH 7.1. Спектры поглощения пленок ЛБ, не содержащих Rut, не вычитались.

сравнению с полимерным монослоем. Сопоставляя A_0 для HSt на субфазах, содержащих и не содержащих Rut, можно определить, что на 30 ± 5 молекул HSt приходится один Rut (то есть приблизительно из 30 молекул HSt только одна образует ионную пару с комплексом). Можно предположить, что большие расстояния между карбоксильными группами в полимерной цепи PA, чем между молекулами HSt, приводят к уменьшению стерических затруднений при адсорбции Rut и формировании более плотного конденсированного состояния в системе PA—Rut, чем в системе HSt—Rut. В то же время более высокая степень адсорбции Rut на монослой PA связана с большей величиной констант диссоциации карбоксильных групп в PA, чем в HSt [11]. Этот факт подтверждают измерения величин поглощения и данные элементного анализа (таблица).

По величине отношений атомарных концентраций (C/Si) химических элементов, входящих в пленку ЛБ и в подложку,

можно судить о степени покрытия подложки пленкой (метод РФЭС). Отличное от нуля отношение C/Si, означающее, что ЛБ-пленка не сплошная, может быть принято за меру "плотности" пленки.

Относительная "плотность" ЛБ-пленки примерно одинакова для монослоев HSt и PA—ODS (соотношение C/Si для 6-ти слоев составляет 22 и 16 соответственно). При нанесении двух слоев "плотность" пленки снижается. При этом содержание комплекса рутения больше в полимерной пленке, чем в пленке HSt (0.1 % в первом случае и <0.01 % — во втором).

Влияние среды проявлялось в слабых bathochromic сдвигах максимума ($\lambda_{\text{макс}}$) полосы поглощения комплекса рутения в пленках ЛБ относительно водного раствора (рис. 3). В ЛБ-пленках HSt, PA и водном растворе, соответственно, для Rut $\lambda_{\text{макс}}$ составляет: 465 ± 1 , 463 ± 1 и $453 \pm 1 \text{ нм}$. Можно предположить, что эти сдвиги обусловлены уменьшением кулоновского взаимодействия заряженного комплекса с окружением в пленках ЛБ по сравнению с водным раствором вследствие уменьшения полярности окружения [4, 5].

Таким образом, методом ЛБ получены упорядоченные полимерные пленки с иммобилизованным бипиридиловым комплексом рутения. Наличие плато на изотермах сжатия для монослоев HSt и PA—ODS свидетельствует о конформационных превращениях в монослой PA при его сжатии, связанном с вытеснением комплекса с границы раздела вода—воздух в объем субфазы. Меньший коэффициент сжимаемости монослоя для системы PA—ODS по сравнению с HSt на субфазе, содержащей комплекс Rut, свидетельствует о более плотном конденсированном состоянии полимерной пленки. Вероятно, большая степень адсорбции Rut на монослой полимера по сравнению с монослоем HSt обусловлена меньшим размерным несоответ-

Атомные концентрации химических элементов ($C_{\text{ат}}$, %) в структуре пленок ЛБ (результаты РФЭС)

Состав пленок ЛБ	C	O	Si	N	Ru	n	C/Si
HSt	83.6	11.9	3.8	0.7	<0.01	6	22.0
HSt	75.5	15.1	8.4	1.0	<0.01	2	8.9
PA—ODS (2:1)	78.9	11.7	4.9	4.4	0.1	6	16.1
PA—ODS (2:1)	63.7	21.2	11.1	4.0	<0.01	2	5.7

Примечание. Образцы выполнены на подложке SiO_2 ; n — количество слоев; пленки получены на субфазе, содержащей Rut с концентрацией $1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 7.0.

ствием в расположении карбоксильных групп в монослоях полиамидокислоты относительно HSt.

Авторы выражают благодарность профессору Н.О. Мchedlovу-Петросяну и О.А. Жикол за плодотворное обсуждение результатов работы.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процеси формування плівок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основі полі-(4,4'-дифенілоксид)-2-карбоксійзофталаміду (РА) і водорозчинного комплексу (трис(2,2-піридил)рутеній (II) хлоридгексагідрата (Rut). Показано, що конформаційні перетворення в моношарах при стисненні обумовлені витісненням комплексу рутенію з межі розділу вода—повітря в об'єм субфази. Встановлено, що в полімерному моношарі системи РА—Rut стисливість менша, ніж в моношарі стеаринової кислоти. Адсорбція комплексу рутенію на моношар полімеру вище в порівнянні із стеариновою кислотою.

SUMMARY. The processes of Langmuir–Blodgett (LB) films formation on the basis of (4,4'-diphenyloxyde)-4,6-dicarboxyisophthalamide (PA) and water-soluble of tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium (II) hexahydrate (Rut) are investigated. It is shown, that conformation transformations in monolayers at compression are caused by superseding of ruthenium complex from water—air interface in bulk of the subphase. The compressibility in the PA—Rut monolayer is less, than in a monolayer of the

stearic acid. By optical and XPS spectroscopy method is determined, that absorptions of the ruthenium complex on the polymer monolayer is more in comparison with a stearic acid monolayer at equal monolayer number.

1. Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Кудрявцев В.В. // Физика и техника полупроводников. -2003. -37, вып. 7. -С. 846—848.
2. Wolfbeis O.S., Klimant I., Werner T. et al. // Sensors and Actuators B. -1998. -51. - P. 17—24.
3. Zhang X., Bard A.J. // J. Phys. Chem. -1988. -92. -P. 5566—5569.
4. Samha H., DeArmond M.K. // Langmuir. -1994. -10. -P. 4157—4163.
5. DeArmond M.K., Samba H. // Ibid. -1994. -10. -P. 343, 344.
6. Арсланов В.В. // Успехи химии. -1994. -63, № 1. -P. 3—42.
7. Блинов Л.М. // Успехи физ. наук. -1989. -155, № 3. -С. 443—465.
8. Nishikata Y., Kakimoto M., Morikawa A., Imai Y. // Thin Solid Films. -1988. -160. -P. 15.
9. Bezkravynaya O.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Savvin Y.N. et al. // J. Braz. Chem. Soc.. -2006. -17, № 4. -P. 655, 666.
10. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Амбрамзона. -Ленинград: Химия, 1979.
11. Stability constant. -1964. -Vol 1, № 17.

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков

Поступила 18.06.2007

УДК 544.773.2:543.395:678

Е.А. Стрельцова, А.Ф. Тымчук, И.В. Пузырева

АДСОРБЦИЯ И МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИДОВ АЛКИЛПИРИДИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Изучены процессы адсорбции и мицеллообразования катионных ПАВ (хлоридов алкилпиридиния) в водных растворах в присутствии анионного полиэлектролита — полиакриламида. Рассчитаны значения поверхностной активности, адсорбции на границе раздела фаз раствор ПАВ—воздух, изменение стандартной свободной энергии Гиббса при адсорбции и мицеллообразовании хлоридов алкилпиридиния в присутствии полиакриламида.

В последние годы в работах, посвященных изучению коллоидно-химических свойств водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), особое внимание уделяется исследованию поведения ПАВ различной природы в присутствии полиэлектролитов (ПЭ) [1—6]. Это связано с тем, что смешанные системы ПАВ—ПЭ представляют интерес как модельные объекты для изучения сложных межмолекулярных взаимодействий, приводящих к

образованию различных супрамолекулярных структур, а также в прикладном аспекте — в экологии, химической технологии и биотехнологии [2, 7]. В этих системах между молекулами ПАВ и ПЭ в зависимости от их природы и условий (рН среды, температуры и др.) наблюдаются различные взаимодействия — электростатические, гидрофобные, диполь-дипольные, не исключено образование водородных связей [4, 8]. В результате свойства рас-

© Е.А. Стрельцова, А.Ф. Тымчук, И.В. Пузырева, 2008

творов ПАВ (поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), электрическая проводимость и др.), содержащих ПЭ, отличаются от свойств растворов индивидуальных ПАВ.

Данная работа посвящена изучению адсорбции хлоридов алкилпиридиния на границе раздела фаз раствор—воздух и мицеллообразования в присутствии анионного полиакриламида (ПАА).

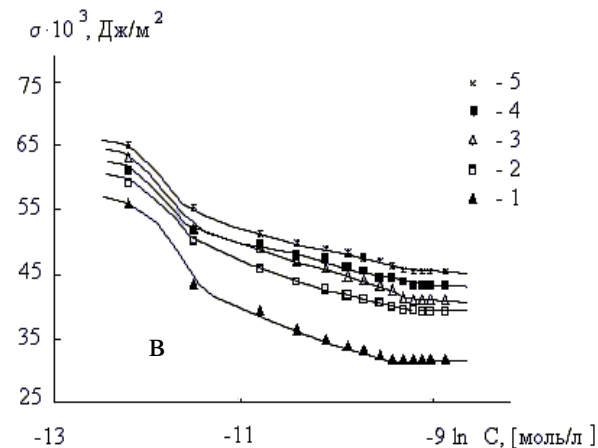
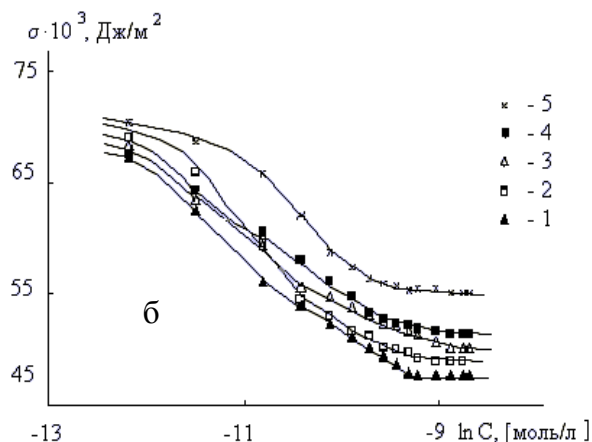
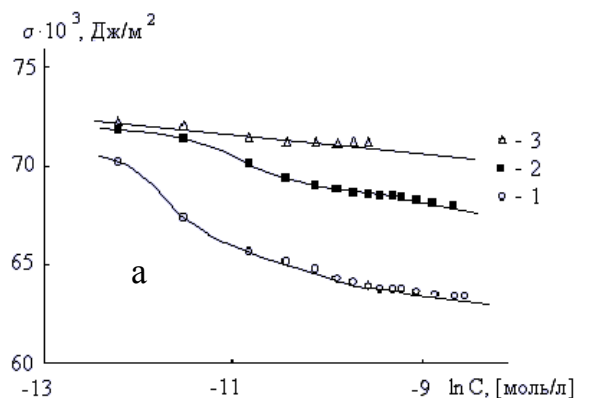
Объектами исследования служили химически чистые хлориды алкилпиридиния (ХАП) производства фирмы Acros Organic, а именно: хлорид додецилпиридиния (ХДДП) и хлорид гексадецилпиридиния (ХГДП). В качестве ПЭ использовали анионный полиакриламид с молекулярной массой $4.6 \cdot 10^6$ г/моль. Молекулярную массу ПАА определяли вискозиметрическим методом с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 и рассчитывали по уравнению Марка–Хоувинка [7]. Состав систем ХАП—ПАА характеризовали отношением количества молей ПАВ к осново-молям ПАА $n = [\text{ПАВ}] : [\text{ПАА}]$. Концентрацию ПАА (осново-моль/л) рассчитывали с учетом молекулярной массы его мономерного звена. Все растворы готовили на бидистиллированной воде и выдерживали в течение 24 ч. Этого времени было достаточно для установления в системе равновесия.

Поверхностное натяжение исследуемых водных растворов на границе с воздухом измеряли методом Вильгельми в отсутствие электролита в интервале концентраций ПАВ $(0.25\text{—}16.9) \cdot 10^{-5}$ моль/л с точностью ± 0.3 мДж/м² при температуре 2981 К. Для обеспечения полного смачивания платиновую пластинку обрабатывали горячей хромовой смесью и кипятили в течение 30 мин в дистиллированной воде.

На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАА, ХДДП и ХГДП в координатах $\sigma = f(\ln C)$. Поверхностное натяжение растворов ПАА практически не изменяется (в пределах $1\text{—}2$ мДж/м²), что позволяет считать его поверхностно-инактивным веществом в условиях наших опытов. Изотермы поверхностного натяжения как индивидуальных растворов ХДДП и ХГДП, так и растворов, содержащих ПАА (рис. 2, 3), типичны для мицеллообразующих ПАВ.

Сравнение изотерм поверхностного натяжения растворов ХАП в присутствии ПАА (рис. 2, 3) показывает, что во всем интервале молярных соотношений систем ХАП—ПАА изотермы поверхностного натяжения лежат ниже изотерм для растворов индивидуальных ХАП и ПАА (рис. 1). Поверхностное натяжение растворов ХДДП в присутствии

ПАА снижается на 22 мДж/м², ХГДП — на 19 мДж/м². Наблюдаемый синергизм поверхностного натяжения свидетельствует о взаимодействии между ХАП и ПАА и указывает на образование смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор ПАВ—воздух.



Изотермы поверхностного натяжения растворов ХГДП (1); ХДДП (2); ПАА (3) (a); ХГДП (б) и ХГДП (в) в присутствии ПАА при соотношениях (n) ХДДП : ПАА (б) и ХГДП : ПАА (в), равных: 1:0.25 (1), 1:0.1 (2), 1:0.5 (3), 1:1.0 (4), 1:2.0 (5).

Для выяснения сути происходящих изменений нами были определены параметры процессов, протекающих как в поверхностном слое, так и в объеме исследуемых растворов ХАП в присутствии ПАА.

По экспериментально полученным изотермам поверхностного натяжения определили поверхностную активность $g = -(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$, а также рассчитали стандартные величины свободной энергии Гиббса адсорбции на границе раздела фаз раствор ПАВ—воздух ($\Delta G^0_{\text{адс}}$) и мицеллообразования ($\Delta G^0_{\text{миц}}$) (таблица).

Следует отметить, что, как видно из таблицы, значения адсорбционных параметров ХАП зависят (причем немонокотным образом) от соотношения компонентов в системе ХАП—ПАА (то есть от величины n).

Поверхностная активность растворов ХДДП и ХГДП в присутствии ПАА возрастает в 6—20 раз и в 2—4 раза соответственно по сравнению с поверхностной активностью индивидуальных ХАП. Интересен тот факт, что введение ПАА в растворы ХАП приводит к образованию в растворе ассоциатов переменного состава за счет сил электростатического взаимодействия катионного ПАВ с анионным ПЭ [8], росту гидрофобных взаимодействий и ухудшению растворимости, в итоге у них появляются поверхностно-активные свойства и они легче выталкиваются на поверхность раствора, чем отдельные молекулы и ионы ХАП.

Благодаря своей гидрофобности образованные ассоциаты адсорбируются на границе раздела фаз

наряду с индивидуальными ПАВ, в результате чего величина адсорбции ХАП в области концентрации $(0.9\text{—}1.4) \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии в растворе ПАА увеличивается приблизительно в 3—16 раз и зависит от мольного соотношения компонентов в растворе. Аналогичный факт установили и авторы [3], хотя, на наш взгляд, вид полученных изотерм поверхностного натяжения не позволяет однозначно решить вопрос о типе ассоциации в растворе ХАП в присутствии ПАА. Следует также отметить, что интерпретация данных по поверхностному натяжению смесей высокомолекулярных соединений с ионогенными ПАВ, имеющихся в литературе, неоднозначна [1, 2, 5, 6] и требует проведения дальнейших исследований.

Известно [3, 9], что для расчета свободной энергии адсорбции Гиббса существует целый ряд уравнений, выбор которых зависит от того, какие условия приняты за стандартное состояние системы. В своих расчетах мы ограничились только теми уравнениями, которые, на наш взгляд, дают наименьшую погрешность при определении свободной энергии Гиббса.

Для расчета изменения свободной энергии Гиббса при адсорбции ПАВ на границе раздела фаз раствор—воздух ($\Delta G^0_{\text{адс}}$) часто используют уравнение Ленгмюра, характеризующее выигрыш энергии от перехода молекул ПАВ из объема раствора на его поверхность:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -RT \ln \frac{\Gamma}{\delta \cdot c}, \quad (1)$$

Параметры адсорбции ХАП на границе раздела фаз раствор—воздух и мицеллообразования в присутствии ПАА

АПХ : ПАА (n)	$g, \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$	$-\Delta G^0_{\text{адс}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$ уравнение (1)	$-\Delta G^0_{\text{адс}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$ уравнение (3)	$-\Delta G^0_{\text{адс}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$ уравнение (5)	ККМ $\cdot 10^4, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$-\Delta G^0_{\text{миц}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
ХДДП						
1 : 0	0.05	20.5	25.9	26.3	120.0	11.0
1 : 0.1	0.6	26.0	32.5	32.5	1.0	22.4
1 : 0.25	1.0	26.7	33.6	33.6	1.0	22.4
1 : 0.5	0.7	24.1	32.8	33.2	1.4	21.6
1 : 1	0.7	25.3	32.7	33.2	1.4	21.6
1 : 2	0.3	22.9	30.9	31.0	1.0	22.4
ХГДП						
1 : 0	0.5	26.1	31.2	29.0	4.7	18.7
1 : 0.1	2.9	27.4	36.2	36.6	0.9	22.7
1 : 0.25	3.6	31.2	36.7	37.2	0.7	23.1
1 : 0.5	2.2	29.2	35.4	35.3	0.9	22.7
1 : 1	2.3	26.9	35.7	35.7	1.1	22.4
1 : 2	1.8	26.4	35.2	35.3	0.9	22.7

где δ — толщина поверхностного слоя ПАВ, равная в первом приближении $6 \cdot 10^{-10}$ м [9].

Полученные значения $\Delta G_{\text{адс}}$ экстраполируют к нулевой концентрации ПАВ, то есть к идеальному раствору. При расчетах по уравнению (1) за стандартное принимают такое состояние, при котором активность (концентрация) ПАВ как в объеме раствора, так и в поверхностном слое равна 1 моль/л. Значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ рассчитанные по уравнению Ленгмюра для систем ХДДП—ПАА, лежат в пределах от -20.5 до -26.7 кДж/моль и для систем ХГДП—ПАА — от -26.1 до -31.2 кДж/моль. В нашем случае возможность использования данного уравнения ограничена в связи с тем, что присутствие в растворе ПАА не дает возможности однозначно использовать предложенную автором [9] толщину поверхностного слоя.

Авторами [2] было показано, что для расчета величины $\Delta G_{\text{адс}}^0$ при условии фиксированного стандартного состояния с активностью, равной 1 моль/л, и двумерным давлением 1 Дж/м^2 можно использовать уравнение

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln(\pi/a), \quad (2)$$

где K_p — константа адсорбционного равновесия; π и a — равновесные значения двумерного давления и активности молекул ПАВ.

Если ограничить область значимых концентраций до области Генри, то уравнение принимает вид:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln g, \quad (3)$$

где g — поверхностная активность, выраженная в мДж/м²/моль.

Использование этого уравнения для расчета $\Delta G_{\text{адс}}^0$ может быть ограничено только погрешностью определения поверхностной активности растворов ПАВ в области небольших концентраций. Рассчитанные нами значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ для систем ХДДП—ПАА лежат в пределах от -25.9 до -33.6 кДж/моль и для систем ХГДП—ПАА — от -31.2 до -36.7 кДж/моль.

Для описания адсорбции молекул ПАВ в более широком интервале концентраций Розеном [10] было предложено уравнение, в котором активность молекул ПАВ зафиксирована при определенном значении двумерного давления:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln a - \pi A_m^S, \quad (4)$$

где A_m^S — площадь, приходящаяся на один моль ПАВ в предельно насыщенном монослое.

Использование этого уравнения ограничено верхним пределом концентраций ПАВ, поскольку при достижении ККМ возникают трудности в опреде-

лении величины предельной адсорбции.

Исключить подобные ограничения дает возможность уравнение [4]

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln(C/\pi)_{20}, \quad (5)$$

в котором величина $\Delta G_{\text{адс}}^0$ рассчитывается при условии, что активность молекул ПАВ практически равна концентрации, а двумерное давление фиксировано и составляет 20 мДж/м^2 . Расчеты с использованием этого уравнения близки к значениям, полученным по уравнению (3), и изменяются для систем ХДДП—ПАА в пределах от -26.3 до -33.6 кДж/моль и для систем ХГДП—ПАА — от -29.0 до -37.2 кДж/моль.

Близкие значения величин $\Delta G_{\text{адс}}^0$ (уравнения (3) и (5)) вполне закономерны, исходя из записи самих уравнений и условий, их определяющих. Анализ рассчитанных значений показал, что расхождение величин $\Delta G_{\text{адс}}^0$ рассчитанных по уравнениям (1), (3) и (5), варьирует от 0 до 27.5 %. Максимальное значение стандартной свободной энергии адсорбции Гиббса ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ХАП в присутствии ПАА, установленное с использованием различных уравнений (по абсолютному значению), отвечает соотношению ХАП : ПАА = 1:0.25. Выигрыш в свободной энергии адсорбции, приходящейся на одну CH_2 -группу, вычисленный по уравнениям (1) и (5), несколько ниже, чем для ионогенных ПАВ (1.5 — 1.6 кДж/моль) [11]. Наблюдаемое снижение инкремента свободной энергии адсорбции для систем ХАП—ПАВ связано, по-видимому, со стерическими препятствиями при образовании смешанного адсорбционного слоя [6].

Найденные из изотерм поверхностного натяжения значения ККМ ХАП в присутствии в растворе ПАА представлены в таблице. Значения ККМ индивидуальных ПАВ в их водных растворах составляют для ХДДП и ХГДП $1.2 \cdot 10^{-2}$ и $4.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно [12], что значительно превышает ККМ исследуемых ПАВ в водных растворах в присутствии ПАА.

Величины стандартной свободной энергии Гиббса мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$), рассчитанные по уравнению [13]

$$\Delta G_{\text{миц}}^0 = RT \ln KKM, \quad (6)$$

практически не зависят от мольного соотношения компонентов в системе ХАП—ПАА. В растворах ХДДП в присутствии ПАА $\Delta G_{\text{миц}}^0$ лежит в пределах $-(21.6$ — $22.4)$ кДж/моль, в растворах ХГДП — $-(22.4$ — $23.1)$ кДж/моль.

Сравнение величин стандартной свободной энергии адсорбции Гиббса на границе раздела фаз

раствор ПАВ—воздух ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) и мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$) в системах ХАП—ПАА показало, что адсорбция является наиболее термодинамически выгодным процессом в исследуемых системах, а упаковка “молекул” ПАВ в мицелле менее плотная, по сравнению с упаковкой в смешанном адсорбционном слое. Максимальные значения (по абсолютной величине) $\Delta G_{\text{адс}}^0$ и $\Delta G_{\text{миц}}^0$ отвечают соотношению ХАП : ПАА = 1:0.25.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии полиакриламида на ККМ, поверхностную активность и структуру адсорбционных слоев хлоридов алкилпиридиния, формирующихся в разбавленных водных растворах и позволяют предсказывать и контролировать поверхностную активность и растворимость в системах ПАВ—ПЭ с заданным составом, что имеет значение для целого ряда технологических процессов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено процеси адсорбції та міцелоутворення катіонних ПАР (хлоридів алкілпіридинію) у водних розчинах в присутності аніонного поліелектроліту — поліакриламід. Розраховано величини поверхневої активності, адсорбції на межі розділу фаз розчин ПАР—повітря, стандартної вільної енергії Гіббса при адсорбції та міцелоутворенні хлоридів алкілпіридинію у присутності поліакриламід.

SUMMARY. The adsorption and micelle formation of cationic surfactants (chlorides alkylpyridinium) in the water solutions in presence of anionic polyacrylamide has

been studied. The surface activity, the adsorption, the values of the standard Gibbs free energy of the adsorption and the standard Gibbs free energy of the micelle formation in the presence of polyacrylamide were determined.

1. Holmberd K., Jonson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. -New York, 2004.
2. Барань Ш. // Коллоидн. журн. -2002. -**64**, № 5. -С. 591—595.
3. Бабак В.Г., Анчиловский М.А., Вихорева Г.А. и др. // Там же. -1996. -**58**, № 2. -С. 155—162.
4. Шабанова Н.А., Силос И.В. // Там же. -1991. -**53**, № 5. -С. 164—167.
5. Мусабеков К.Б., Лучкунец Р.Е., Пальмер В.Г. // Там же. -1980. - **42**, № 6. -С. 1189—1192.
6. Вихорева Г.А., Бабак В.Г., Лукина И.Г. // Там же. -1998. -**40**, № 2. -С. 345—349.
7. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. -М.: Стройиздат, 1984.
8. Мусабеков К.Б., Абилов Ж.А., Самсонов Г.В. // Коллоидн. журн. -1978. -**40**, № 4. -С. 694—699.
9. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. -Л.: Химия, 1981.
10. Gu B., Rosen M.J. // J. Colloid Interface Sci. -1989. -**81**, № 129. -P. 537—553.
11. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. 2-nd ed. -New York: J. Wiley, 1989.
12. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Поверхностно-активные вещества: Справочник. -Л.: Химия, 1979.
13. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. -М.: Мир, 1966.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 11.09.2007

УДК 544.323.2:546.651'786

Г.М. Розанцев, В.В. Игнатъева

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ ЛАНТАНИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

По данным рН-потенциометрического титрования проведено математическое моделирование равновесных процессов в системах: $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} - \text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), с общей концентрацией $\text{C}_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. Для разработанной модели в интервале ионных сил $I = 0.1—1.2$ рассчитаны концентрационные константы и построены диаграммы распределения ионов. Методом Питцера вычислены логарифмы термодинамических констант образования гетерополивольфраматов р.з.э. 5-го и 10-го рядов. Установлено, что с ростом ионного радиуса лантанидов в ряду $\text{Gd}—\text{La}$ происходит увеличение значений констант образования анионов. Рассчитаны величины свободной энергии Гиббса для всех процессов, протекающих в растворе, и ΔG_f^0 образования индивидуальных гетерополивольфрамат-анионов.

© Г.М. Розанцев, В.В. Игнатъева, 2008

Полиоксометаллаты (ПОМ) по своей природе являются полиядерными соединениями оксидов металлов, структура которых может быть модифицирована введением в нее гетероатомов — ионов металлов переходных элементов. Высокая химическая устойчивость, большие заряды, окислительно-восстановительные свойства и хорошая растворимость данных соединений обеспечивают широкие возможности их практического применения в таких областях, как органический катализ, аналитические методы исследования, создание люминесцентных композиций, нанотехнология и медицина. Однако синтез оксометаллатов из водных растворов усложнен существованием сложных динамических равновесий, зависящих от pH, температуры, концентрации и природы ионов фонового электролита. Детальное изучение этих равновесий позволит не только разработать методики получения ПОМ, но и рассчитать термодинамические характеристики, учитывающие влияние гетероатомов на стабильность гетерополианионов (ГПА).

В настоящей работе изучено влияние природы катионов лантаноидов цериевой подгруппы и гадолиния на устойчивость гетерополивольфрамат-анионов р.з.э. 10-го ряда (ГПВА), рассчитаны логарифмы термодинамических констант и стандартные значения свободной энергии Гиббса образования этих ионов.

Изучение состояния ионов гетерополивольфраматов 10-го ряда (ГПВ) лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния в водном растворе было проведено методом pH-потенциометрического титрования при 25 ± 0.1 °C на иономере ЭВ-74. При этом были использованы водные растворы (х.ч.): Na_2WO_4 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 , NaOH , NaNO_3 . Стандартизация растворов была проведена при помощи методов химического анализа. Вольфрам был осажден действием азотной кислоты в виде гидратированного желтого оксида и прокален при 750 °C до гравиметрической формы WO_3 (погрешность определения ± 0.5 %). Действием избытка щавелевой кислоты ионы р.з.э. были осаждены в виде оксалатов и прокалены при 900 °C до Ln_2O_3 (погрешность определения ± 0.5 %). Азотная кислота и гидроксид натрия анализировались кислотно-основным титрованием с использованием установочных веществ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и стандартного раствора HNO_3 соответственно (погрешность определения ± 0.8 %).

Исходные растворы гетерополивольфраматов р.з.э., с концентрациями ГПВА $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М приготовлены по методике, описанной в работе [1]. Для этого к исходному раствору ортоволь-

фрамата натрия медленно, при интенсивном перемешивании, добавляется раствор азотной кислоты, объем которой с учетом стехиометрии образования ГПВ 10-го ряда: $\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$ был рассчитан по формуле:

$$n_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot V_{\text{H}^+}}{C_{\text{WO}_4^{2-}} \cdot V_{\text{WO}_4^{2-}}} = 0.8.$$

Затем по каплям был добавлен раствор нитрата р.з.э. до мольного соотношения $v_{\text{Ln}^{3+}} : v_{\text{WO}_4^{2-}} = 1:10$. Очередная порция нитрата приливалась только после растворения образующегося осадка в результате перемешивания в течение нескольких минут. Полученные растворы ГПВ были выдержаны перед началом титрования в течение 24 ч до установления состояния, близкого к равновесному (контроль — постоянство pH).

Ионную силу ($I=0.1\text{—}1.2$) в растворах поддерживали постоянным добавлением рассчитанного количества фонового электролита NaNO_3 необходимой концентрации. Количество добавляемой при титровании кислоты/щелочи было задано величиной $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = (C_{\text{H}^+/\text{OH}^-}) / (C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}})$ (где $C_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ — общая концентрация ионов H^+/OH^- в растворе) с шагом $\Delta Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0.05\text{—}0.10$.

Математическое моделирование процессов в растворах ГПВА было проведено при помощи компьютерной программы Clinp 2.1, предназначенной для расчета констант равновесий и физико-химических параметров реагентов [2]. Критериальный параметр $F = \sum_{k=1}^n (\Delta \text{pH}_k)^2$ (n — число точек), при этом разность между вычисленным и экспериментальными значениями pH $\Delta \text{pH} \leq 0.12$.

Термодинамические константы были вычислены по методу Питцера, в основе которого лежит модель Дебая–Хюккеля, расширенная введением коэффициентов, позволяющих учесть зависимость ионной силы раствора от эффекта короткодействующих сил в системе бинарных взаимодействий [3]:

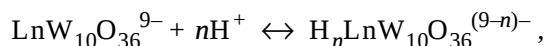
$$\begin{aligned} \lg K_C &= \lg K_T - \sum_{i=1}^s n_i \lg \gamma_i; \\ \lg \gamma_i &\approx \frac{1}{\ln 10} \left(z_i^2 \cdot f^r + 2 \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il} + 2 \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda_{jk}' \right); \\ f^r &= -A^{\Phi} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln [1 + b\sqrt{I}] \right). \end{aligned}$$

В приведенных уравнениях A^{Φ} — коэффициент Дебая–Хюккеля для осмотической функции ($A^{\Phi} = 0.3921$ при $T=298$ K); b — параметр модели

Питцера; I — ионная сила раствора; m_j , m_k — молярности ионов солевого фона (индекс j относится к катионам; k — к анионам); NK , NA — числа катионов и анионов фона соответственно; N — суммарное количество ионов; z_l — заряд l -ионов. λ_{il} и λ_{jk} — рассчитанные величины, включающие в себя параметры, описывающие взаимодействия ионов различных сортов (характеристики, необходимые для расчета этих величин, приведены в работе [4]).

Математическая модель, описывающая равновесные переходы в системах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$), была создана на основе проведенного pH-потенциометрического титрования растворов гетерополивольфраматов р.з.э. 10-го ряда с общей концентрацией ГПВА $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, в присутствии фонового электролита нитрата натрия (диапазон $I = 0.1$ — 1.2) растворами HNO_3 или NaOH . Все экспериментальные зависимости pH от $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ в растворах ГПВ различных р.з.э. имеют сходный характер. При увеличении ионной силы в растворах ГПВА 10-го ряда лантанидов цериевой подгруппы наблюдается рост протяженности области гомогенности в кислом диапазоне и увеличение протяженности гетерогенной области в щелочном. Кроме того, граничные значения $Z_{\text{OH}^-, \text{max}}$ уменьшаются по мере роста порядкового номера элементов: -3.97 (La), -4.44 (Gd) при $I = 0.1$ и -3.57 (La), -4.05 (Gd) при $I = 1.2$, а граничные значения $Z_{\text{H}^+, \text{max}}$ увеличиваются: 4.32 (La), 5.76 (Gd) при $I = 0.1$ и 6.17 (La), 8.02 (Gd) при $I = 1.2$. Таким образом, протяженность области гомогенности растет с ростом заряда лантанида.

В качестве базовой химической модели была взята система равновесных переходов для раствора ГПВ неодима 10-го ряда с $C_{\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, создание которой подробно описано в работе [5]. Общая схема процессов, протекающих в кислом диапазоне ($Z_{\text{H}^+} > 0$) описывается протонированием исходных комплексных анионов по схеме:



где $n = 1, 2, 3, 4, 5$.

Щелочная область ($Z_{\text{OH}^-} < 0$) характеризуется наличием гетерогенной области при больших значениях Z_{OH^-} . Возможно, в составе осадков присутствуют трудно растворимые соединения $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Ln}(\text{OH})_3$, образующиеся из мономерных ионов в результате полного разрушения ГПВА. Учитывая, что вначале при значениях $Z_{\text{OH}^-} \approx -2, -4$ происходит образование ГПВ р.з.э. 5-го ряда [5] и только затем разрушение всех гетерополивольфрамат-анионов, для щелочного диапазона была предложена

схема, представленная далее, на с. 87.

Наличие подобных переходов ранее было подтверждено выделением кристаллических солей, состав и структура которых идентифицированы методами химического и ИК-спектроскопического анализов [5], что и позволило использовать предложенные равновесия в базовых химической и мате-

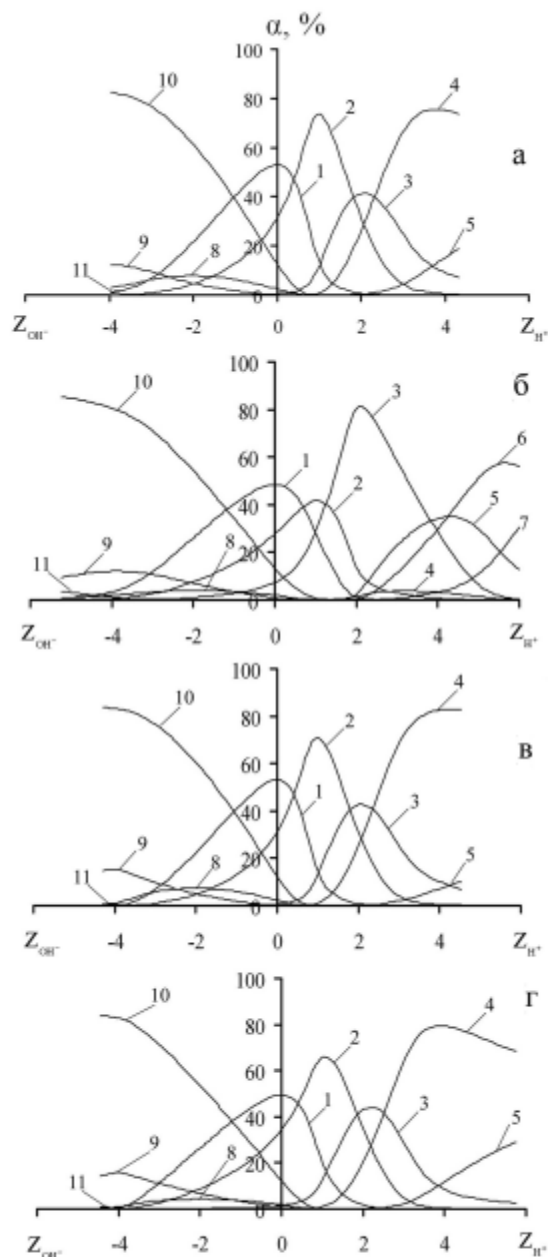
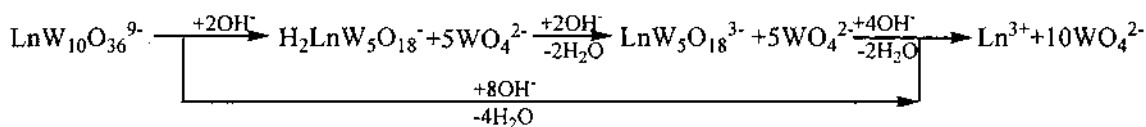


Рис. 1. Диаграмма распределения ионов в растворах ГПВ лантана (а), празеодима (б), самария (в), гадолиния (г): 1 — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; 2 — $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; 3 — $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; 4 — $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$; 5 — $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$; 6 — $\text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$; 7 — $\text{H}_6\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{3-}$; 8 — $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$; 9 — $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$; 10 — Ln^{3+} ; 11 — WO_4^{2-} .



матической моделях. Последняя была адаптирована для описания комплексных равновесий в растворах ГПВ 10-го ряда в случае легких лантаноидов — лантана, празеодима, самария и гадолиния.

Полученные в результате моделирования константы равновесий позволили построить диаграммы распределений ионов в растворах ГПВ 10-го ряда ($\alpha = f(Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-})$, где α — мольная доля ионов), которые имеют подобный характер для растворов различных р.з.э. (рис. 1). Следует отметить, что для всех растворов в начальной точке титрования ($Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 0$) характерно наличие смеси исходного комплексного аниона $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ и монопротонированной формы $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ в мольном соотношении приблизительно 5:3. Кроме того, можно отметить некоторые моменты в поведении ГПВА в растворах:

- для всех лантанидов цериевой подгруппы при $I < 1.0$ фиксируется образование в заметных количествах моно-, ди-, три- и тетрапротонированных анионов ГПВ 10-го ряда;

- при $I \geq 1.0$ у лантана, самария и гадолиния в отличие от празеодима и неодима содержание тетрапротонированной формы составляет менее 10^{-4} % мол., все характеристики этого иона вычисляются с большой погрешностью, а он сам может быть

как сохранен, так и исключен из модели без ущерба для ее статистических параметров;

- у $\text{PrW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$, так же как и у $\text{NdW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ [5], в интервале $I = 0.1—0.4$ увеличение Z_{H^+} приводит к образованию пентагидроанионов;

- образование ди- и апроtonных ГПВ 5-го ряда ($\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ и $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$) с последующим параллельным процессом полного разрушения ГПВ 10-го ряда до мономерных ионов Ln^{3+} и WO_4^{2-} характерно для всех р.з.э.

В результате математического моделирования были получены концентрационные константы ($\lg K_C$) для различных анионных форм при значениях ионных сил $I = 0.1—1.2$ (рис. 2), которые были использованы для расчета по методу Питцера логарифмов термодинамических констант ($\lg K_T$), описывающих процессы, протекающие в растворах ГПВ лантанидов. Рассчитанные термодинамические константы равновесных процессов в изучаемой системе, величины остаточных дисперсий (S^2) и значения относительных ошибок (δ) приведены в табл. 1.

Величины $\lg K_T$ были использованы для расчета логарифмов констант образования гетерополианионов из мономерных ионов. Согласно рекомендациям IUPAC, константа образования ГПВ 10-го

Т а б л и ц а 1

Логарифмы термодинамических констант ($\lg K_{Tx}$) процессов, протекающих в растворах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ -анионов

x	Реакция	$\lg K_T \pm \delta (S^2)$				
		La	Pr	Nd	Sm	Gd
1	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-54.02 ± 0.46 ($2.6 \cdot 10^{-2}$)	-51.69 ± 0.50 ($2.6 \cdot 10^{-1}$)	-51.96 ± 0.35 ($1.0 \cdot 10^{-2}$)	-51.74 ± 0.19 ($2.6 \cdot 10^{-2}$)	-50.11 ± 0.52 ($2.3 \cdot 10^{-2}$)
2	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-21.58 ± 0.41 ($8.1 \cdot 10^{-3}$)	-21.03 ± 0.06 ($3.6 \cdot 10^{-4}$)	-21.90 ± 0.12 ($2.2 \cdot 10^{-3}$)	-20.86 ± 0.13 ($4.3 \cdot 10^{-3}$)	-20.14 ± 0.29 ($4.0 \cdot 10^{-3}$)
3	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-}$	-7.96 ± 0.08 ($6.4 \cdot 10^{-4}$)	-8.75 ± 0.10 ($5.1 \cdot 10^{-3}$)	-8.87 ± 0.04 ($6.3 \cdot 10^{-4}$)	-7.41 ± 0.18 ($4.7 \cdot 10^{-3}$)	-7.54 ± 0.20 ($3.5 \cdot 10^{-3}$)
4	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	7.39 ± 0.12 ($9.7 \cdot 10^{-4}$)	7.02 ± 0.10 ($5.4 \cdot 10^{-3}$)	7.17 ± 0.16 ($1.5 \cdot 10^{-3}$)	7.29 ± 0.15 ($6.2 \cdot 10^{-3}$)	7.20 ± 0.07 ($8.2 \cdot 10^{-4}$)
5	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	13.31 ± 0.20 ($1.5 \cdot 10^{-3}$)	14.66 ± 0.15 ($1.8 \cdot 10^{-2}$)	14.13 ± 0.23 ($3.7 \cdot 10^{-3}$)	12.41 ± 0.10 ($4.8 \cdot 10^{-3}$)	12.67 ± 0.29 ($1.1 \cdot 10^{-2}$)
6	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	19.12 ± 0.21 ($4.0 \cdot 10^{-2}$)	19.28 ± 0.67 ($1.1 \cdot 10^{-2}$)	20.00 ± 0.80 ($3.4 \cdot 10^{-3}$)	17.29 ± 0.22 ($3.0 \cdot 10^{-2}$)	17.92 ± 0.34 ($3.8 \cdot 10^{-2}$)
7	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	21.87 ± 0.30 ($5.7 \cdot 10^{-2}$)	25.38 ± 0.28 ($4.5 \cdot 10^{-2}$)	24.71 ± 0.36 ($1.1 \cdot 10^{-2}$)	20.39 ± 0.16 ($2.0 \cdot 10^{-2}$)	21.79 ± 0.51 ($6.1 \cdot 10^{-3}$)

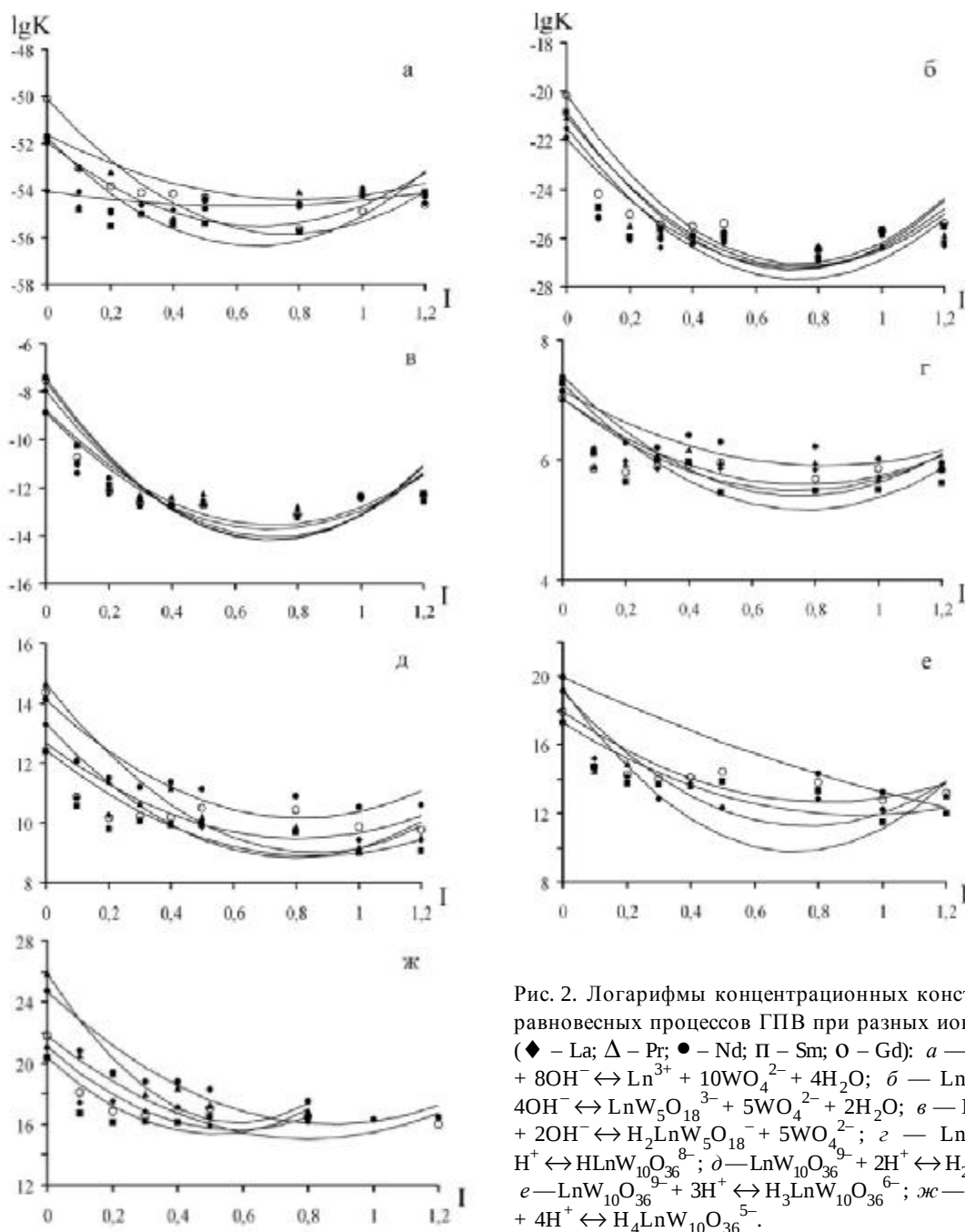
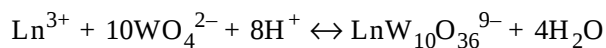


Рис. 2. Логарифмы концентрационных констант ($\lg K_C$) равновесных процессов ГПВ при разных ионных силах ($\blacklozenge$ – La; Δ – Pr; $\bullet$ – Nd; Π – Sm; $\circ$ – Gd): а — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 8\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$; в — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-} + 5\text{WO}_4^{2-}$; г — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; д — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; е — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$; ж — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$; з — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 5\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_5\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{4-}$.

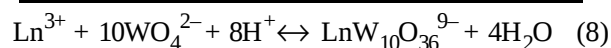
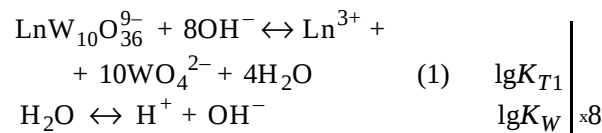
ряда должна отвечать процессу:



и иметь вид: $K = \frac{[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{WO}_4^{2-}]^{10}[\text{H}^+]^8}$.

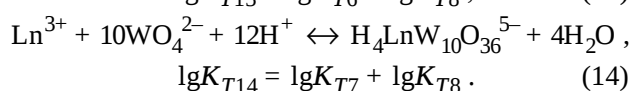
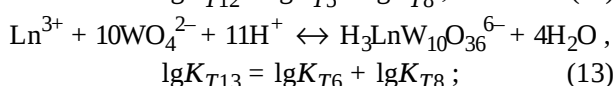
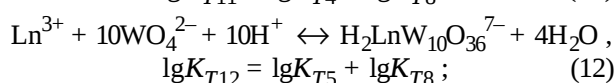
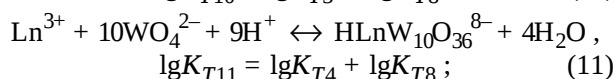
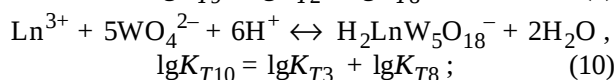
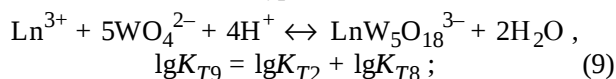
Она может быть вычислена из значений $\lg K_{T1}$ и величины ионного произведения воды (K_W ($t=25^\circ\text{C}$) = $1.27 \cdot 10^{-14}$), благодаря аддитивности термо-

динамических функций и соответствующих им химических уравнений:



$$\lg K_{T8} = -(\lg K_{T1} + 8\lg K_W)$$

Значения десятичных логарифмов констант образования протонированных ГПВА 10-го ряда и всех форм ГПВ 5-го ряда (K_{Ty} , где $y=9-14$), соответствующие схемам их образования (9)–(14), были вычислены с использованием величин $\lg K_{T8}$ и данных табл. 1 по уравнениям:



Величины десятичных логарифмов констант образования различных форм гетерополианионов лантанидов приведены на рис. 3 в виде зависимости $\lg K_{Ty}$ от величин ионных радиусов р.з.э. в системе Маркус (Marcus) [6], использование которых для описания поведения ионов в водных растворах является более обоснованным, чем кристаллохимических радиусов системы Шэннона (Shannon). Как видно из рис. 3, увеличение ионных радиусов в ряду Gd—La приводит к увеличению констант комплексообразования и, как следствие, к росту стабильности комплексных анионов.

Используя полученные величины $\lg K_{T(8-14)}$, уравнение изотермы и следствие из закона Гесса, рассчитали значения свободных энергий Гиббса образования ГПВА. Для проведения вычислений применяли значения свободной энергии Гиббса ионов WO_4^{2-} и Ln^{3+} в растворе, а также H_2O , величины которых приведены в работе [7]. Свободная энергия Гиббса (ΔG°_f) для гетерополивольфрамат-анионов 5-го ряда была вычислена по уравнению:

$$\Delta G^\circ_{f(9,10)} = -RT \ln K_{T(9,10)} + \Delta G^\circ_{\text{Ln}^{3+}} + 5\Delta G^\circ_{\text{WO}_4^{2-}} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Расчет величин изобарного потенциала гетерополивольфраматов 10-го ряда легких лантанидов был осуществлен по схеме:

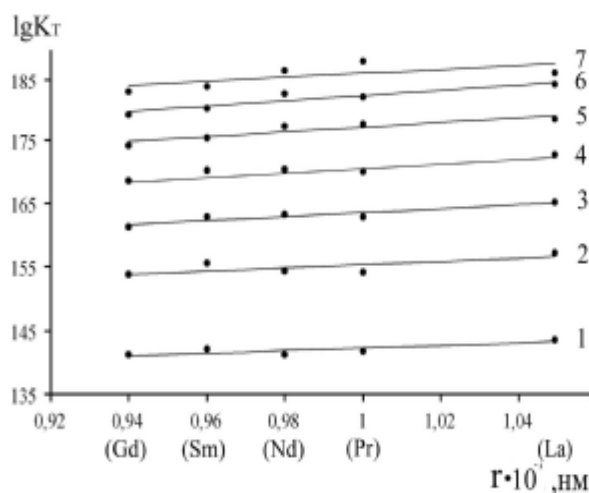


Рис. 3. Зависимость логарифмов термодинамических констант образования ГПВА ($\lg K_{Ty}$) от величины ионного радиуса р.з.э.: 1 — $\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$; 2 — $\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$; 3 — $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$; 4 — $\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$; 5 — $\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$; 6 — $\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$; 7 — $\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$.

$$\Delta G^\circ_{f(8,11-14)} = -RT \ln K_{T(8,11-13)} + \Delta G^\circ_{\text{Ln}^{3+}} + 10\Delta G^\circ_{\text{WO}_4^{2-}} - 4\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Полученные величины свободной энергии Гиббса для всех полиоксометаллатных форм, образующихся в растворах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), приведены в табл. 2 и могут быть использованы как справочный материал. Кроме то-

Т а б л и ц а 2

Величины свободной энергии Гиббса (ΔG°_f) анионов

Анион	ΔG°_f , кДж/моль				
	La	Pr	Nd	Sm	Gd
$\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	-825028	-814402	-810961	-815587	-810426
$\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{-}$	-902299	-884454	-885327	-892382	-882309
$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	-951906	-938602	-940142	-938847	-929553
$\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	-983858	-978679	-981068	-980442	-970631
$\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	-1027875	-1022292	-1020805	-1009657	-1001884
$\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$	-1061053	-1048637	-1054251	-1037549	-1031847
$\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	-1076753	-1083449	-1081196	-1055226	-1053919

го, полученные константы образования можно использовать для расчета концентраций различных форм ГПВА в растворах, что необходимо при создании оптимальных методик синтеза солей, содержащих эти анионы.

РЕЗЮМЕ. На основі даних рН-потенціометричного титрування проведено математичне моделювання рівноважних процесів у системах $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}-\text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) із загальною концентрацією $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Для розробленої моделі в інтервалі йонних сил $I = 0.1\text{—}1.2$ розраховані концентраційні константи та побудовані діаграми розподілу йонів. Методом Пітера розраховані логарифми термодинамічних констант утворення гетерополівольфраматів р.з.е. 5-го та 10-го рядів. Встановлено, що з ростом йонного радіуса лантанодів у ряду Gd—La відбувається збільшення значень констант утворення аніонів. Розраховані величини енергії Гіббса для всіх процесів, що відбуваються в розчині та ΔG_f° утворення індивідуальних гетерополівольфрамат-аніонів.

SUMMARY. According to results of pH-potentiometric titration is realized mathematical modeling of the equilibria processes in system $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}-\text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), with the complex-ion concentration $C_{\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. For developed model in the ionic strength range $I = 0.1\text{—}1.2$ is calculated concentration constants and is plotted the distribution ions diagrams. The logarithms of the thermodynamic formation constants is calculated for hetero-10- and hetero-5-tunstates of rare earth elements by the Pitzer's method. It's determined

that growing of the lanthanide ionic radii among Gd—La is caused increasing values of the anion-formation constants. The calculated values to free Gibbs's energy for all processes, which take place in solution, and ΔG_f° formation of individual hetepolytungstate-anions.

1. Розанцев Г.М., Кривобок В.И., Банникова Т.И., Шелест О.И. // Журн. неорган. химии. -1988. -33, № 6. -С. 1460—1465.
2. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
3. Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. -1973. -77, № 2. -Р. 268—278.
4. Pitzer K.S., Mayorga G. // Ibid. -1973. -77, № 19. -Р. 2300—2308.
5. Розанцев Г.М., Игнатъева В.В. // Координац. химия. -2007. -33, № 9. -С. 653—659.
6. Marcus Y. // J. Sol. Chem. -1994. -23, № 7. -Р. 831—835.
7. Термические константы веществ: Справочник в десяти выпусках. Вып. VII. -Ч I. Таблицы принятых значений / Под ред. академика В.П. Глушко. -М.: ВИНТИ, 1974.

Донецкий национальный университет

Поступила 29.08.2007

УДК 548.3.735.546.234.682

**Л.Д. Сойка, М. Дашкевич, Б.Д. Белан,
М.Б. Маняко, В.М. Давидов, Л.Г. Аксельруд, Я.М. Каличак**

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{R}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)

Сполуки рідкісноземельних металів з паладієм та індієм $\text{R}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$ отримано сплавленням чистих металів у дуговій печі в атмосфері аргону. Кристалічну структуру сполуки $\text{Y}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$ визначено з монокристальних даних (пр.гр. $P6_3/m$, $a = 17.990(5)$, $b = 7.974(2)$, $c = 3.6112(9) \text{ Å}$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0434$, $wR_2 = 0.0742$, 461 значень F^2) і належить до структурного типу $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$. Ізоструктурні сполуки знайдено з $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$. Їх кристалічну структуру визначено методом порошку.

Системи за участю металів сімейства платини, рідкісноземельних металів (РЗМ) та індію, на відміну від подібних систем металів тріади заліза, досліджені лише на предмет утворення сполук окремих складів [1], деякі з цих сполук мають цікаві фізичні властивості [2]. У випадку паладію ізотермічний переріз діаграми стану побудовано лише для системи Ce—Pd—In [3] та частково для систем Tb—Pd—In і Ho—Pd—In [4]. Встановлено, що в системах РЗМ—Pd—In існують сполуки RPd_2In (стр. тип MnCu_2Al) [5], RPdIn (стр. тип ZrNiAl)

[6, 7], $\text{R}_2\text{Pd}_2\text{In}$ (стр. тип Mo_2FeB_2) [8] RPdIn_2 (стр. типи MgCuAl_2 та HfNiGa_2) [9], $\text{R}_4\text{Pd}_{10}\text{In}_{21}$ (стр. тип $\text{Ho}_4\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{21}$) [10, 11]. Сполуки $\text{Yb}_2\text{Pd}_6\text{In}_{13}$ [12], CePd_3In_2 [13], $\text{Ce}_{20}\text{Pd}_{36}\text{In}_{67}$ [14], $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ [15] є першими представниками нових структурних типів. При побудові фазових рівноваг у системі Y—Pd—In при температурі 870 К нами виявлено існування потрійної сполуки $\text{Y}_5\text{Pd}_2\text{In}_4$. Дослідження кристалічної структури цієї сполуки та пошук ізоструктурних сполук є предметом цієї роботи.

Зразки для дослідження виготовляли методом

© Л.Д. Сойка, М. Дашкевич, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, В.М. Давидов, Л.Г. Аксельруд, Я.М. Каличак, 2008

електродугової плавки в атмосфері очищеного аргону (титановий геттер) із компактних металів високої чистоти: Y — 99.99, Pd — 99.98, In — 99.999 %. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 870 K протягом одного місяця. З відпаленого сплаву складу $Y_{45}Pd_{20}In_{35}$ відібрано монокристал, придатний для досліджень. На першому етапі структура досліджувалась методами Лауе та обертання (камера РКВ-86, CuK_{α} -випромінювання) і встановлено належність кристалу до ромбічної сингонії, а також два періоди ідентичності. Масив даних для розшифровки структури отримано на автоматичному дифрактометрі CAD4 CCD, MoK_{α} -випромінювання. Обробка масиву та уточнення структури здійснювали за допомогою програми SHELX-97 [16].

З метою пошуку сполук, ізоструктурних до $Y_5Pd_2In_4$, методом електродугової плавки були синтезовані зразки з Tb, Dy, Ho, Er, Tm та Lu (чистота РЗМ не менше 99.9 % мас.). Зразки досліджені в литому та відпаленому при 870 K (1 міс) стані. Кристалічна структура сполук $R_5Pd_2In_4$ досліджена методом порошку (дифрактометр HZG-4a, FeK_{α} -випромінювання).

Деталі експерименту та кристалографічні параметри сполуки $Y_5Pd_2In_4$ представлені в табл. 1–3. Структура уточнена в рамках просторової групи $Pbam$ і належить до структурного типу $Lu_5Ni_2In_4$ [17].

Проекція структури сполуки $Y_5Pd_2In_4$ на площину XY та координаційні многогранники атомів показані на рис. 1. Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у сполуці $Y_5Pd_2In_4$ наведені у табл. 4.

Координаційні числа (КЧ) усіх сортів атомів у сполуці $Y_5Pd_2In_4$, яка містить відносно велику кількість рідкісноземельного металу, є меншими, ніж для сполук, багатих на перехідний метал, де КЧ для РЗМ сягають значень 20–24, а для перехідного металу — 12 [18]. Для атомів ітрію це тетрагональні або пентагональні призми з центрованими основами і деякими бічними гранями (КЧ = 16; 14; 12), для атомів паладію — тригональні призми з центрованими бічними гранями (КЧ = 9) та для атомів індію — деформовані дефектні тетрагексаедри (КЧ = 12; 13). Стосовно атомів ітрію, найменшим є КЧ для атомів Y1 (КЧ = 12) і власне тут спостерігається найбільше скорочення між-атомних відстаней, зокрема до чотирьох атомів In1 ($\delta = 2.751 \text{ \AA}$), яке становить близько 20 %. Чотири атоми In2 знаходяться на більшій відстані — $3.316 \text{ \AA}$ (скорочення становить близько 5 %) і разом з атомами In1 утворюють тетрагональну призму. Пентагональна призма навколо атомів Y2 утворена з чотирьох атомів Pd (скорочення від-

Т а б л и ц я 1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполуки $Y_5Pd_2In_4$

Умови дослідження	Параметри структури
Молярна маса, г/моль	1116.61
Просторова група	$Pbam$
Кількість формульних одиниць, Z	2
Температура поміру, K	293(2)
Розрахована густина, г/см ³	7.158
Параметри комірки: a, Å	17.990(5)
b, Å	7.974(2)
c, Å	3.6112(9)
Об'єм комірки V, Å ³	518.1(2)
Дифрактометр	CAD4 CCD
MoK_{α} -випромінювання, Å	0.71073
Коефіцієнт абсорбції, μ , мм ⁻¹	39.664
Монохроматор	Графіт
Кількість відбиттів: заміряних	6507
незалежних	1005
із $F > 2\sigma(F)$	461
θ , min—max	2.79—36.29°
Кількість уточнених параметрів	35
R_1	0.0434
R_w	0.0742

Т а б л и ц я 2

Координати атомів у структурі $Y_5Pd_2In_4$

Атом	ПСТ	x	y	z
Y1	2a	0	0	0
Y2	4g	0.21813(9)	0.24011(19)	0
Y3	4g	0.41781(9)	0.11709(18)	0
Pd	4h	0.30382(7)	0.02550(13)	1/2
In1	4h	0.56849(7)	0.29058(12)	1/2
In2	4h	0.84943(7)	0.07915(13)	1/2

Т а б л и ц я 3

Анізотропні теплові параметри атомів у структурі $Y_5Pd_2In_4$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}^*
Y1	0.0253(14)	0.0132(10)	0.0219(14)	0.0034(10)
Y2	0.0228(10)	0.0105(6)	0.0213(10)	0.0019(7)
Y3	0.0219(10)	0.0103(7)	0.0231(10)	0.0007(6)
Pd	0.0192(7)	0.0095(5)	0.0250(8)	0.0003(5)
In1	0.0214(8)	0.0092(5)	0.0297(8)	-0.0017(4)
In2	0.0189(7)	0.0104(5)	0.0304(8)	-0.0010(5)

* $U_{13} = U_{23} = 0$.

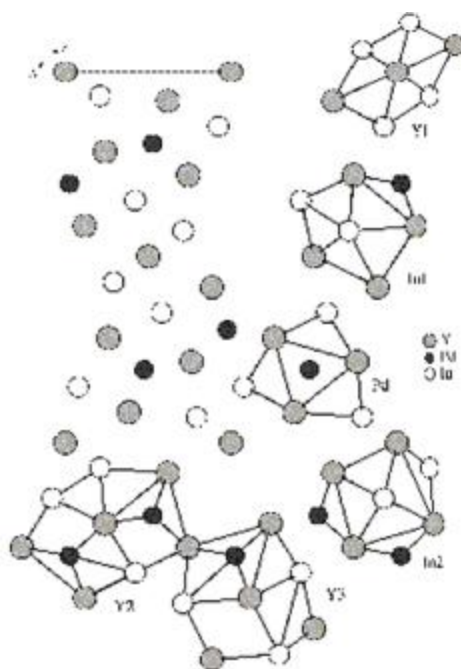


Рис. 1. Проекція структури сполуки $Y_5Pd_2In_4$ на площину XY та координаційні многогранники атомів.

Т а б л и ц я 4

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у сполуці $Y_5Pd_2In_4$

Атом		δ , Å	КЧ	Атом		δ , Å	КЧ
Y1	4In1	2.751(1)	12	Pd	2Y3	2.828(2)	9
	4In2	3.316(1)			In2	2.880(2)	
	2Y3	3.392(2)			2Y2	2.927(2)	
	2Y1	3.611(1)			2Y2	2.932(2)	
Y2	2Pd	2.927(2)	16	In1	In2	3.258(2)	12
	2Pd	2.932(2)			In1	3.410(2)	
	2In1	3.251(2)			2Y1	2.751(1)	
	2In2	3.304(2)			2Y2	3.251(2)	
	2In2	3.349(2)			Pd	3.410(2)	
	2Y2	3.611(1)			2Y3	3.539(2)	
	Y3	3.724(2)			2In1	3.611(1)	
	Y3	3.875(2)			2Y3	3.727(2)	
	2Y2	4.149(2)					
Y3	2Pd	2.828(2)	14	In2	In1	2.734(2)	13
	2In2	3.262(2)			Pd	2.880(2)	
	Y1	3.392(2)			Pd	3.258(2)	
	Y3	3.497(2)			2Y3	3.262(2)	
	2In1	3.539(2)			2Y2	3.304(2)	
	2Y3	3.611(1)			2Y1	3.316(1)	
	Y2	3.724(2)			2Y2	3.349(2)	
	2In1	3.727(2)			2In2	3.611(1)	
	Y2	3.875(2)					

станей близько 8 %) та шести атомів In (скорочення до 7 %). Для атомів Y3 координаційне оточення існує у вигляді тетрагональної призми, вершинами якої є два атоми Pd (скорочення відстаней близько 11 %) та шість атомів In, з яких лише два атоми In2 знаходяться на вкорочених до 6 % відстанях. Атоми паладію знаходяться в центрах тригональних призм із атомів ітрію, з яких два атоми Y3 знаходяться на відстані 2.828 Å (скорочення близько 11 %) та чотири атоми Y2 на відстанях 2.927—2.932 Å (скорочення до 8 %). Бічні грані центровані трьома атомами індію, один з яких, In2, є на значно меншій відстані — 2.880 Å (скорочення до 5 %), ніж два інші. Координаційні сфери атомів індію можна також представити як тетрагональні призми з атомів ітрію, основи яких центровані одноіменними атомами на віддалі періоду c , а частина бічних граней центровані атомами індію або паладію. Міжатомна відстань In1—In2 у цих многогранниках є досить скороченою і становить 2.734 Å (скорочення близько 15 %). Ще раз слід відзначити сильну взаємодію атомів In1—Y1. Інші атоми у цих многогранниках знаходяться на відстанях, близьких або незначно більших від суми радіусів атомів.

Структура сполуки $Y_5Pd_2In_4$ є двошаровою,

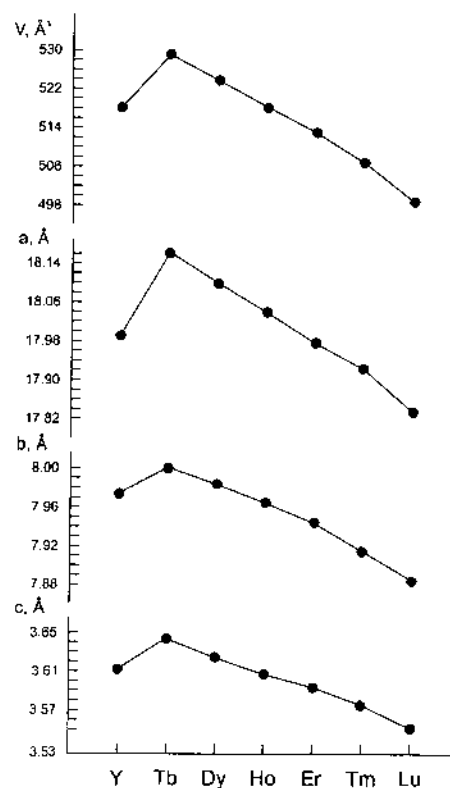


Рис. 2. Зміна параметрів комірки сполук $R_5Pd_2In_4$.

Т а б л и ц я 5

Результати уточнення кристалічної структури сполук $R_5Pd_2In_4$

Показники	Tb ₅ Pd ₂ In ₄	Dy ₅ Pd ₂ In ₄	Ho ₅ Pd ₂ In ₄	Er ₅ Pd ₂ In ₄	Tm ₅ Pd ₂ In ₄	Lu ₅ Pd ₂ In ₄
Параметри комірки, Å: <i>a</i>	18.1608(34)	18.0984(26)	18.0379(18)	17.9813(17)	17.9239(17)	17.8297(19)
<i>b</i>	8.0001(19)	7.9834(15)	7.9651(12)	7.9446(9)	7.9162(9)	7.8846(11)
<i>c</i>	3.6435(8)	3.6253(6)	3.6078(4)	3.5934(4)	3.5758(4)	3.5506(4)
Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³	529.4(2)	523.8(2)	518.3(1)	513.3(1)	507.4(1)	499.1(1)
Густина <i>D_x</i> , г/см ³	9.205	9.416	9.593	9.760	9.932	10.296
Фактор шкали, <i>SF</i>	0.153(2)•10 ⁻⁵	0.449(4)•10 ⁻⁵	0.375(4)•10 ⁻⁵	0.665(5)•10 ⁻⁵	0.143(4)•10 ⁻⁴	0.716(5)•10 ⁻⁵
Параметр текстури <i>G</i> [напрям]	0.824(9) [100]	0.809(7) [100]	0.729(7) [100]	0.822(6) [100]	0.990(0) [100]	0.829(6) [100]
Інтервал 2θ (крок 0.05°)	8–140	10–140	10–140	10–140	10–140	10–140
Нульове значення 2θ, °	–0.018(9)	–0.069(7)	–0.055(6)	–0.046(5)	0.120(5)	–0.061(6)
Кількість відбить	606	606	593	588	583	573
Параметри ширини піків: <i>U</i>	0.03(3)	0.05(3)	0.03(2)	0.03(1)	0.02(2)	0.04(2)
<i>V</i>	–0.04(4)	–0.03(4)	–0.03(2)	–0.02(2)	0.03(2)	–0.05(3)
<i>W</i>	0.05(1)	0.04(1)	0.028(7)	0.030(6)	0.015(6)	0.049(9)
Параметр змішування η	1.20(8)	1.19(6)	1.04(6)	1.14(5)	1.11(5)	1.20(6)
Параметр асиметрії піків <i>C_M</i>	0.10(2)	0.13(2)	0.18(2)	0.17(2)	0.09(2)	0.15(2)
Кількість уточнених параметрів	21	21	21	21	24	21
Фактор достовірності <i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i>	0.042; 0.055	0.028; 0.040	0.076; 0.113	0.061; 0.090	0.049; 0.073	0.049; 0.076
Фактор добротності <i>S</i>	0.42	0.54	0.79	0.88	0.86	0.90
Параметри атомів *						
R2 4(<i>g</i>) <i>x y 0</i>	<i>x</i> =0.2186(8) <i>y</i> =0.2474(31)	<i>x</i> =0.2215(6) <i>y</i> =0.2492(24)	<i>x</i> =0.2208(6) <i>y</i> =0.2420(25)	<i>x</i> =0.2196(5) <i>y</i> =0.2432(17)	<i>x</i> =0.2197(4) <i>y</i> =0.2438(15)	<i>x</i> =0.2189(5) <i>y</i> =0.2434(17)
R3 4(<i>g</i>) <i>x y 0</i>	<i>x</i> =0.4206(8) <i>y</i> =0.1129(2)	<i>x</i> =0.4197(7) <i>y</i> =0.1114(15)	<i>x</i> =0.4213(7) <i>y</i> =0.1122(18)	<i>x</i> =0.4204(6) <i>y</i> =0.1086(12)	<i>x</i> =0.4200(5) <i>y</i> =0.1106(11)	<i>x</i> =0.4196(5) <i>y</i> =0.1070(12)
Pd 4(<i>h</i>) <i>x y 1/2</i>	<i>x</i> =0.3098(9) <i>y</i> =0.0299(37)	<i>x</i> =0.3055(7) <i>y</i> =0.0288(28)	<i>x</i> =0.3057(5) <i>y</i> =0.0258(27)	<i>x</i> =0.3033(6) <i>y</i> =0.0244(23)	<i>x</i> =0.3042(6) <i>y</i> =0.0231(21)	<i>x</i> =0.3011(7) <i>y</i> =0.0163(26)
In1 4(<i>h</i>) <i>x y 1/2</i>	<i>x</i> =0.5721(1) <i>y</i> =0.2851(28)	<i>x</i> =0.5739(9) <i>y</i> =0.2828(21)	<i>x</i> =0.5714(7) <i>y</i> =0.2850(21)	<i>x</i> =0.5725(7) <i>y</i> =0.2845(17)	<i>x</i> =0.5716(7) <i>y</i> =0.2880(16)	<i>x</i> =0.5702(8) <i>y</i> =0.2859(18)
In2 4(<i>h</i>) <i>x y 1/2</i>	<i>x</i> =0.8507(8) <i>y</i> =0.0548(28)	<i>x</i> =0.8482(6) <i>y</i> =0.0578(22)	<i>x</i> =0.8507(6) <i>y</i> =0.0590(22)	<i>x</i> =0.8492(5) <i>y</i> =0.0632(18)	<i>x</i> =0.8490(5) <i>y</i> =0.0654(18)	<i>x</i> =0.8481(6) <i>y</i> =0.0640(20)

* Атоми R1 займають положення 2(*a*) 0 0 0; параметри теплових коливань атомів фіксовані і становлять 0.5•Å² для атомів рідкісноземельних металів та 0.7•Å² — для атомів паладію та індію.

один шар побудований виключно із атомів ітрію, які утворюють трикутні та чотирикутні сітки, а інший — із атомів індію та паладію. Разом із структурними типами Mo₂FeB₂, Mn₂AlB₂, Cr₃AlB₄ тип Lu₅Ni₂In₄ утворює гомологічну серію, побудовану на простіших структурних типах AlB₂ та CsCl із загальною формулою R_{*m+n*}M_{2*n*}X_{*m*}, де *m* — число фрагментів типу CsCl, *n* — типу AlB₂ [18].

Ізоструктурні сполуки (табл. 5) вдалося отримати з важкими рідкісноземельними металами Tb,

Dy, Ho, Er, Tm та Lu. Зміна періодів та об'єму елементарної комірки узгоджується з ефектом лантаноїдного стиснення (рис. 2). Для систем з нікелем [17] сполуки цього типу відомі також для менших за розмірами РЗМ Ho, Er, Tm та Lu. У системах з платиною виявлена лише одна ізоструктурна сполука Ce₅Pt₂In₄ [19].

РЕЗЮМЕ. Соединения редкоземельных металлов с палладием и индием R₅Pd₂In₄ получены плавкой чи-

стых металлов в дуговой печи в атмосфере аргона. Кристаллическая структура соединения $Y_5Pd_2In_4$ определена из монокристаллических данных (пр. гр. *Pbam*, $a=17.990(5)$, $b=7.974(2)$, $c=3.6112(9)$ Å, $Z=2$, $RI=0.0434$, $wR2=0.0742$, 461 значений $F2$) и принадлежит к структурному типу $Lu_5Ni_2In_4$. Изоструктурные соединения найдены с $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$. Их структура определена методом порошка.

SUMMARY. The rare earth-palladium-indium compounds $R_5Pd_2In_4$ were prepared by arc-melting of pure metals under an argon atmosphere. Crystal structure of $Y_5Pd_2In_4$ was refined from X-ray single crystal diffractometer data (space group *Pbam*, $a=17.990(5)$, $b=7.974(2)$, $c=3.6112(9)$ Å, $Z=2$, $RI=0.0434$, $wR2=0.0742$, 461 $F2$ value) and belong to $Lu_5Ni_2In_4$ structure type. Isostructural compounds were found with $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ and their crystal structure was determined from X-ray powder data.

1. *Kalychak Ya. M., Zaremba V.I., Pottgen R. et al.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. -Amsterdam: Elsevier, 2005. -**34**. -Ch. 218. -P. 1—133.
2. *Thalmeier P., Zwicknagl G.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. -Amsterdam: Elsevier, 2005. -**34**. -Ch. 219. -P. 135—287.
3. *Giovannini M., Saccone A., Delfino S. et al.* // Intermetallics. -2003. -**11**. -P. 197—206.
4. *Giovannini M., Saccone A., Delfino S., Rogl P.* // Ibid. -2003. -**11**. -P. 1237—1243.

5. *Dwight A., Kimball C.W.* // J. Less-Common Met. -1987. -**127**, № 3. -P. 179—182.
6. *Ferro R., Marazza R., Rambaldi G.* // Z. Metallkd. -1974. -**65**, № 1. -S. 37—39.
7. *Tursina A.I., Nesterenko S.N., Seropegin Y.D.* // Acta Cryst. E. -2004. -**E60**. -P. i64—i65.
8. *Hulliger F., Hue B.Z.* // J. Alloys Compd. -1994. -**215**. -P. 267—270.
9. *Zaremba V.I., Kaczorowski D., Rodewald U.Ch. et al.* // Chem. Mater. -2004. -**16**, № 3. -P. 466—476.
10. *Zaremba V.I., Rodewald U.Ch., Kalychak Ya.M. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. -2003. -**629**. -P. 434—442.
11. *Zaremba V.I., Rodewald U.Ch., Lukachuk M. et al.* // Monatsh. Chem. -2006. -**137**. -P. 249—261.
12. *Zaremba V.I., Dubenskiy V.P., Kalychak Ya.M. et al.* // Solid State Sciences. -2002. -**4**. -P. 1293—1298.
13. *Nesterenko S.N., Tursina A.I., Rogl P., Seropegin V.D.* // J. Alloys Compd. -2004. -**373**. -P. 220—222.
14. *Tursina A.I., Nesterenko S.N., Noel H., Seropegin V.D.* // Acta Cryst. E. -2005. -**E61**. -P. i99—i101.
15. *Nesterenko S.N., Tursina A.I., Noel H., Seropegin V.D.* // J. Alloys Compd. -2006. -**426**. -P. 190—192.
16. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97, Program for crystal structure refinement. -University of Gottingen: Germany, 1997.
17. *Заремба В.И., Калычак Я.М., Завалий П.Ю., Брусков В.А.* // Кристаллография. -1991. -**36**. -С. 1415—1418.
18. *Калычак Я.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2001. -Вип. 40. -С. 3—20.
19. *Tursina A.I., Kurenbaeva Z.M., Shtepa D.V. et al.* // Acta Cryst. E. -2006. -**E62**. -P. i80—i82.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Інститут низьких температур і структурних досліджень
ім. В. Тшебятівського Польської академії наук, Вроцлав

Надійшла 07.09.2007

УДК 544.653.23

А.А. Омельчук, Н.Н. Ускова, А.В. Близнюк, Р.Н. Савчук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В InSb-, GaSb-ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Показано, что интерметаллические соединения InSb и GaSb после циклирования потенциала в интервале (+1,4 — -1,6) В в растворах гидроксидов натрия или калия приобретают способность при катодной поляризации насыщаться щелочными металлами. По результатам анодной хронопотенциометрии выполнена оценка количества внедрившегося в электродную матрицу щелочного металла. Степень насыщения поверхностного слоя натрием выше, чем калием. С увеличением времени катодной поляризации скорость внедрения щелочного металла уменьшается. Внедрение щелочных металлов сопровождается разрушением поверхности электродов.

Электрохимическое внедрение металлов в электродную матрицу занимает особое место среди многообразия электрохимических процессов. Это одно из относительно новых направлений электрометаллургии и материаловедения. В отличие от обычного катодного выделения металлов определяющим фактором электрохимического внедрения является взаимодействие разрядившихся ионов с атомами электрода и насыщение его поверхностного слоя новыми элементами и соединениями за счет наличия дефектов и дислокаций поверхности [1—3]. В настоящее время имеются сведения о внедрении целого ряда элементов в различные металлы [4—8].

Изменение состава и природы поверхностного слоя в результате образования твердых растворов и интерметаллидов придает ему новые функциональные свойства — жаростойкость, твердость, износостойкость и т.д. [1]. Так, например, при внедрении алюминия в поверхностные слои ванадия толщиной до 1 мм его жаростойкость повышается в 2 раза и становится такой же, как и у сплава, содержащего 10 % Al [9]. При этом объемные свойства ванадия не изменяются. В отличие от термодиффузионного легирования поверхностей металлов электрохимическое внедрение позволяет получать требуемые состав и свойства поверхностных фаз за счет целенаправленного управления потенциалом катода [10, 11].

Выполненные исследования показали, что при электрохимическом внедрении существенно изменяются свойства электрода (потенциал нулевого заряда, перенапряжение выделения водорода и т.д.), что соответствующим образом влияет на механизм и кинетику электродных процессов [1]. Бы-

ло обнаружено [12], что катодная поляризация алюминия в щелочных растворах обуславливает быстрое его растворение, причем скорость растворения тем больше, чем больше плотность тока. Электрохимическое внедрение в определенной степени является одной из причин выделения металлов и сплавов при потенциалах, меньших, чем потенциал разряда соответствующих ионов (underpotential deposition) [1, 13]. Особый интерес представляет этот процесс для синтеза интерметаллидов, которые трудно или невозможно получить другими методами, например, соединения натрия, лития с молибденом, ванадием, вольфрамом [1].

Электрохимическое внедрение позволяет не только существенно изменять свойства электрода, но и диспергировать его. Впервые обратил на это внимание немецкий физикохимик Ф. Габер [14, 15]. Было обнаружено, что при катодной поляризации некоторых металлов в щелочных растворах, например, олова, за счет образования интерметаллических соединений происходит их диспергирование. В связи с этим исследования электрохимического внедрения металлов в различные электродные матрицы представляет не только научный, но и практический интерес.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований электрохимического внедрения натрия и калия из щелочных растворов в электродные матрицы из интерметаллических соединений InSb, GaSb. Исследования выполнены с целью изучения возможности электрохимического разложения этих соединений для извлечения индия и галлия из отходов полупроводниковой техники. Вследствие образования малорастворимых соединений сурьмы ин-

терметаллиды InSb, GaSb плохо растворяются при анодной поляризации как в кислых, так и в щелочных растворах.

Исследования выполняли в 0.5—2.0 М растворах гидроксидов натрия или калия марки х.ч. Вольт-амперометрические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Известно [1], что одним из необходимых условий электрохимического внедрения металлов в электродную матрицу является наличие дефектов и дислокаций в кристаллической решетке поверхностных слоев. Их появление и развитие обусловлено так называемой разработкой поверхности, которой способствует знакопеременная поляризация электрода [16, 17]. В связи с этим поверхность исследуемых электродов подвергали предварительной разработке в 1 М растворе гидроксида натрия или калия, циклируя потенциал от +1.4 до –1.6 В в течение 15—60 мин при скорости развертки 20 мВ/с. После разработки поверхности осуществляли катодную поляризацию исследуемого электрода при потенциале –1.6 В в гидроксидном растворе заданной концентрации. Затем в гальваностатическом режиме при плотности тока $2 \cdot 10^{-3}$ А/см² поляризовали в анодном направлении и регистрировали зависимость потенциала электрода от времени.

Типичный характер зависимостей потенциал—время приведен на рис. 1 и 2. На хронопотенциограммах как InSb-, так и GaSb-электродов регистрируются задержки потенциала, причем время задержки пропорционально времени катодной поляризации (рис. 1—3). При поляризации больше 15 мин на анодных хронопотенциограммах регистрируются две задержки потенциала (рис. 1, 2). Отмечено, что задержки потенциала на обоих электродах в растворах одного и того же состава регистрируются практически в одном и том же интервале.

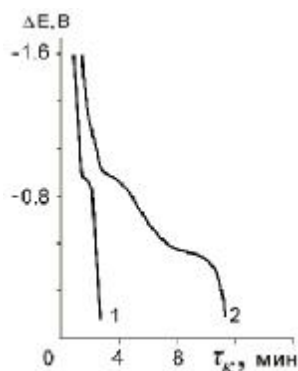


Рис. 1. Анодная хронопотенциограмма насыщенного натрия при $E_k = -1.6$ В GaSb-электрода в 1 М растворе NaOH в течение 3 (1) и 15 (2) мин.

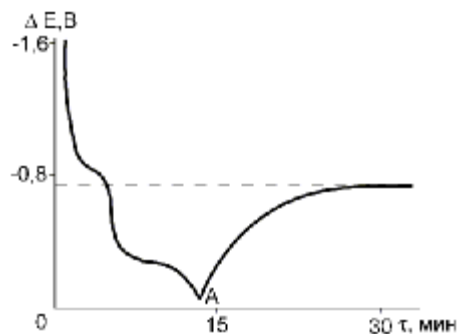


Рис. 2. Анодная хронопотенциограмма насыщенного калием при $E_k = -1.6$ В InSb-электрода в 1 М растворе KOH в течение 15 мин.

ле. Так, например, в 1 М растворе NaOH первая задержка потенциала регистрируется в интервале (–0.9 — –0.8) В, вторая — в интервале (–0.5 — –0.4) В. В 1 М растворе KOH первая задержка потенциала регистрируется в интервале (–0.9 — –0.8) В, а вторая — в интервале (–0.4 — –0.3) В. Поскольку задержка потенциала на исследованных электродах в одинаковых растворах наблюдается при одних и тех же значениях, можно предположить, что растворению подвергаются одни и те же соединения, а именно, соединения щелочных металлов с сурьмой.

Известно [18], что в системе Sb—М, где М = Na, K, образуется несколько интерметаллических соединений, которые характеризуются разными изобарно-изотермическими потенциалами образования $\Delta G = -nF\Delta E$ [19]. Очевидно, при больших временах катодной поляризации электродов в дефектах поверхностного слоя успевают сформироваться несколько интерметаллических соединений. Чем прочнее соединение, тем при более положительных потенциалах оно должно растворяться. Сравнительная характеристика изобарно-изотермических потенциалов (ΔG_{298}^0) образования некоторых интерметаллических соединений сурьмы с натрием [19] и калием приведена ниже:

Интерметаллид	NaSb	Na ₃ Sb	KSb	K ₃ Sb	K ₅ Sb ₄
ΔG_{298}^0 , ккал/моль	–16.1	–49.2	–20.6	–42.6	–93.7

Выполненные ранее [1] исследования показали, что задержки потенциала на анодных хронопотенциограммах обусловлены растворением сформировавшихся при катодной поляризации в поверхностных слоях электродной матрицы интерметаллических соединений щелочного металла с атомами, составляющими ее основу.

После растворения образовавшихся в поверхностном слое интерметаллических соединений щелочного металла с сурьмой и отключения тока (рис.

2, точка А) потенциал электрода принимает стационарное значение, характерное для раствора данной концентрации ($E_{ст} = -0.75$ В для InSb-электрода в 1 М растворе КОН).

Время задержки потенциала на анодных хронопотенциограммах можно использовать для оценки количества щелочного металла, внедрившегося в поверхностные слои электродной матрицы [1]. Приняв, что анодный процесс сводится в основном к окислению металла с наиболее отрицательным электродным потенциалом, а суммарное время задержки потенциала на хронопотенциограммах соответствует времени его растворения при заданной плотности тока анодной поляризации, нетрудно оценить количество электричества, пропущенное через поверхность электрода, а, следовательно, и количество растворившегося с единицы поверхности металла:

$$m = \eta k Q,$$

где m — масса металла, растворившегося с единицы поверхности электрода, г/см²; η — выход по току, %; Q — количество электричества, соответствующее растворению щелочного металла с единицы поверхности электрода, Кул/см²; k — электрохимический эквивалент, г/Кул.

В этом уравнении единственным неизвестным является выход по току, поэтому для оценки влияния условий электролиза на характер насыщения поверхностных слоев электрода щелочным металлом в первом приближении можно воспользоваться параметром Q .

На рис. 3 представлены зависимости величины Q от времени катодной поляризации разрабо-

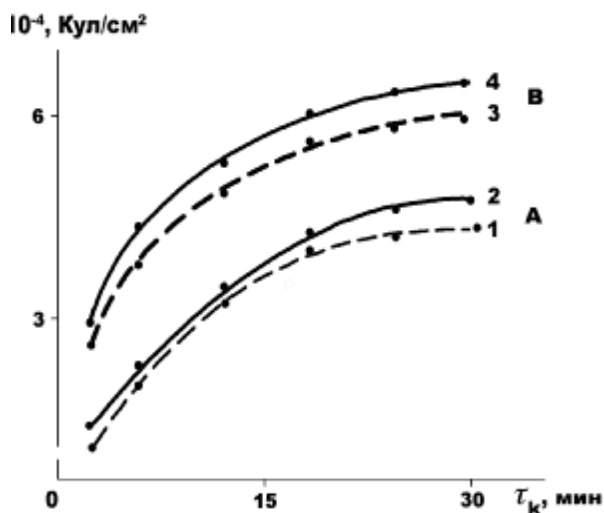
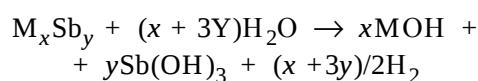
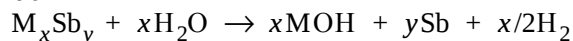


Рис. 3. Зависимость параметра Q от времени катодной поляризации ($E_k = -1.6$ В) InSb (А) и GaSb (Б) электродов в 1 М растворах КОН (1, 3) и NaOH (2, 4).

танных InSb- и GaSb-электродов в 1 М растворах гидроксидов соответствующих щелочных металлов. Время разработки составляло 15 мин. Из рисунка видно, что с увеличением времени катодной поляризации электрода количество щелочного металла в поверхностном слое стремится к определенному предельному значению, следовательно, скорость внедрения щелочного металла уменьшается. Это может быть обусловлено уменьшением количества незаполненных дефектов поверхности. Кроме того, следует учесть, что образующиеся интерметаллиды щелочных металлов и сурьмы разлагаются водой, оказывая существенное влияние на скорость внедрения щелочного металла. Продукты разложения



либо



способствуют разрушению поверхностного слоя электрода, блокированию дефектов поверхности.

Выполнив графическое дифференцирование зависимости $Q = f(\tau_k)$, можно оценить изменение скорости внедрения щелочного металла от времени катодной поляризации: $V = \Delta Q / \Delta \tau$, А/см².

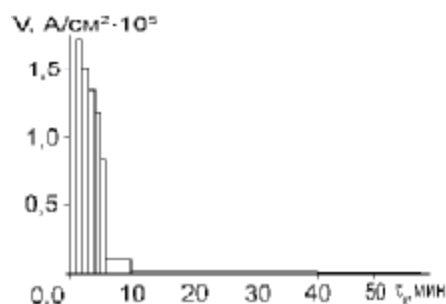


Рис. 4. Изменение со временем скорости внедрения калия в GaSb электрод при катодной поляризации ($E_k = -1.6$ В) в 1 М растворе КОН.

На рис. 4 представлена зависимость изменения скорости внедрения калия из 1 М раствора КОН в разработанный InSb-электрод ($\tau_{разр} = 15$ мин при $E_k = -1.6$ В) от времени катодной поляризации. Скорость внедрения щелочного металла уменьшается и в данном случае при насыщении поверхностного слоя оценивается величиной $1 \cdot 10^{-8}$ А/см². Анодное растворение внедрившегося металла и повторная разработка поверхности электродов позволяет повысить скорость насыщения поверхностного слоя щелочными металлами.

Существенное влияние на катодное внедрение

оказывает концентрация гидроксида щелочного металла в растворе. Отмечено, что задержка потенциала на анодных хронопотенциограммах регистрируется в 1 М растворе уже после трехминутной катодной поляризации при потенциале -1.6 В (рис. 1). В более концентрированных растворах щелочей (2.0 М) при потенциалах выше -2.0 В отмечено сильное разрушение поверхности электрода.

Скорость внедрения натрия как в InSb-, так и в GaSb-электрод больше, чем калия (рис. 3). Атомы металлов с меньшим радиусом быстрее заполняют дефекты кристаллической решетки поверхностного слоя электрода [20]. Отмечено, что увеличение радиуса внедряющегося элемента в 2.5 раза уменьшает скорость внедрения в 4 раза. Согласно [20] внедрение щелочного металла в поверхностный слой электрода при комнатной температуре происходит преимущественно в месте дефекта решетки электрода.

Выполненные исследования показали, что внедрение щелочных металлов в исследованные электроды и их последующее анодное растворение сопровождается разрушением поверхности и может быть использовано для разработки электрохимического разложения интерметаллических соединений сурьмы с индием и галлием.

РЕЗЮМЕ. Показано, що інтерметалічні сполуки InSb, GaSb після циклювання потенціалу в інтервалі $(+1.4 \text{ — } -1.6)$ В у розчинах гідроксидів натрію та калію набувають здатності при катодній поляризації насичуватися лужними металами. За результатами анодної хронопотенціометрії виконано оцінку кількості впровадженого в електродну матрицю лужного металу. Ступінь насичення поверхневого шару натрієм вищий, ніж калієм. Із збільшенням тривалості катодної поляризації швидкість проникнення лужного металу зменшується. Впровадження лужних металів супроводжується руйнуванням поверхні електродів.

SUMMARY. It has been shown that after potential cycling in the range $+1.4$ to -1.6 V in solutions of sodium and potassium hydroxides, the surface layers of InSb- and GaSb-electrodes become saturable with alkali metals in the case of cathodic polarization. The amount of alkali metal incorporated into the electrode matrix has been es-

timated on the basis of the results of anodic chronopotentiometry. It has been shown that the degree of saturation of the surface layer with sodium is higher than that with potassium. The rate of alkali metal incorporation decreases with increasing cathodic polarization time. The incorporation of alkali metals is accompanied by the destruction of the electrode surface.

1. *Кинетика сложных электрохимических реакций* / Под. ред. В.Е. Казаринова. -М.: Наука, 1981.
2. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Астахов И.И. // *Электрохимия*. -1970. -**6**, вып. 7. -С. 955—972.
3. Астахов И.И. // Там же. -1973. -**9**, вып. 4. -С. 521—525.
4. Гутерман В.Е., Озерянская В.В., Григорьев В.П. // Там же. -1997. -**33**, № 9. -С. 1055—1059.
5. Томашова Н.Н., Чекавцев А.В., Давыдов А.Д. // Там же. -1995. -**31**, № 3. -С. 313—315.
6. Озерянская В.В., Гутерман В.Е., Григорьев В.П. // Там же. -1998. -**34**, № 7. -С. 755—766.
7. Поминова Т.В., Ольшанская Л.Н., Попова С.С. // Там же. -2000. -**36**, № 4. -С. 448—454.
8. Придатко К.И. // Там же. -2006. -**42**, № 1. -С. 72—79.
9. Чекавцев А.В., Матвеева Н.М., Киселева И.Г., Кабанов Б.Н. // Там же. -1977. -**13**, вып. 7. -С. 1153—1156.
10. Киселева И.Г., Алексеева Л.А., Теплицкая Г.Л., Кабанов Б.Н. // Там же. -1980. -**16**, вып. 3. -С. 409—412.
11. Алексеева Л.А., Киселева И.Г., Кабанов Б.Н. // Там же. -1980. -**16**, вып.3. -С. 413—416.
12. Кабанов Б.Н., Зак А.И. // Докл. АН СССР. -1950. -**72**, № 3. -С. 531—534.
13. Kolb D., Przasnysky M., Gerisher N. // *J. Electroanal. Chem.* -1974. -**54**, № 1. -Р. 25—38.
14. Haber F., Sack M. // *Z. Elektrochem.* -1902. -**8**, № 1. -S. 245—257.
15. Bredig G., Haber F. // *Ber. Dtsh. Chem. Ges.* -1898. -**31**, № 3. -S. 2741—2752.
16. Черноморский А.И., Киселева И.Г., Кабанов Б.Н. // *Электрохимия*. -1970. -**6**, № 1—3. -С. 280—283.
17. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Астахов И.И., Томашова Н.Н. // Там же. -1965. -**1**, № 9. -С. 1023—1028.
18. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962.
19. *Термические константы веществ* / Под ред. акад. В.П. Глушко. -М.: Изд-во АН СССР, 1981. -Вып. X, ч. I—II.
20. Томашова Н.Н., Астахов И.И., Киселева И.Г. // *Электрохимия*. -1968. -**4**, № 10. -С. 1260—1263.

Ю.К. Пирский, А.В. Березовская, В.С. Кублановский

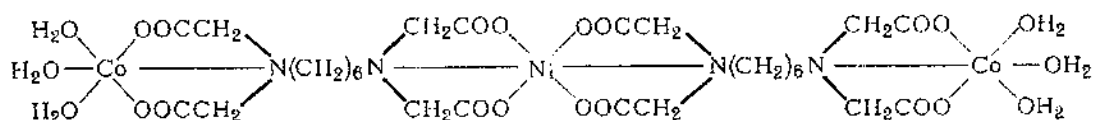
ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(II)/Ni(II) С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОМ КАК ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Синтезированы электрокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатных (Gmdta^{4-}) комплексов с различным содержанием кобальта, никеля и Gmdta^{4-} ($\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-}$ как 2:1:2, 1:1:1 или 1:2:2). Установлено, что оптимальное соотношение в гетерополиядерных комплексах кобальта (II) к никелю (II) и Gmdta^{4-} для получения активных катализаторов составляет 2:1:2 при температуре пиролиза 600 °С.

Оксиды, шпинели и перовскиты 3d-металлов могут быть эффективными электрокатализаторами процесса восстановления молекулярного кислорода [1—3]. Известно, что одним из лучших оксидных катализаторов является никель-кобальтовая шпинель [4]. Как было показано нами ранее [5—7], пиролизом гетерополиядерных Co(III)/Ni(II) этаноламиновых комплексов, распределенных на углеродной поверхности, можно получить катализаторы, содержащие активные центры в виде оксидных соединений. Такие комплексы имеют структуру, в которой центральные атомы металлов близко расположены и соединены между собой мостиковыми атомами кислорода аминспиртов [5], что способствует при термообработке образованию шпинелей или оксидов нестехиометрического состава, активных в реакции восстановления кислорода.

В данной работе синтезированы катализаторы на основе пиролизованных комплексов Co(II)/Ni(II) с различным содержанием кобальта, никеля и гексаметилендиаминтетраацетата, которые в отличие от этаноламиновых комплексов содержат длинные углеводородные цепочки. В таких комплексах центральные атомы находятся друг от друга на большом расстоянии и не связаны между собой кислородом. Цель данной работы — определить влияние данного лиганда на активность синтезированных электрокатализаторов.

Гетерополиядерные комплексы получали при взаимодействии водных растворов Ni^{2+} и Co^{2+} с комплексом H_4Gmdta . В качестве примера предполагаемое строение одного из исследованных гетерополиядерных комплексов с соотношением $\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-} = 2:1:2$ представлено на схеме:



Есть основания предполагать, что фрагменты комплекса, содержащие атомы кобальта, никеля и кислорода, при пиролизе в определенном интервале температур могут закрепляться на углеродной поверхности в виде оксидов или двойных оксидов нестехиометрического состава в зависимости от соотношения кобальта и никеля в нем.

Для получения электрокатализаторов в качестве углеродного носителя использовали уголь СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм и удельной поверхностью (измеренной методом БЭТ) 850 м²/г. К водному раствору комплекса, получаемого взаимодействием солей Ni^{2+} и Co^{2+} с комплексом H_4Gmdta при соотношении $\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-}$ как 2:1:2, 1:1:1 или 1:2:2, добавляли уголь, который рассчитывался на 10 %-е содержание кобальта в комплексе. Полученный раствор оставляли на сутки для адсорбции комплекса на уголь, затем высушивали содержимое до постоянной массы.

Каталитическую активность синтезированных катализаторов сопоставляли с активностью оксидных катализаторов, полученных стандартным способом, описанным выше, адсорбцией нитратов кобальта (II) и никеля (II) в соотношении $\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+} = 1:1$ на углеродный носитель из водного раствора, которое также рассчитывалось на 10 %-е содержание кобальта к СИТ-1. Затем высушивали при комнатной температуре в течение суток и проводили пиролиз в инертной атмосфере.

Навеску угля 200 мг с адсорбированным комплексом или никель-кобальтовой композицией помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую пропускали аргон, постепенно нагревали до нужной температуры и выдерживали в течение од-

ного часа. Термообработке подвергали образцы при температуре 200, 400, 600 и 800 °С.

Электрохимические свойства полученных электрокатализаторов исследовали на "плавающем" газодиффузионном электроде [8] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1М растворе КОН, обычно применяемом в щелочном топливном элементе. Ток регистрировали милливольтмиллиамперметром М 2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку, спрессованную под давлением 5—7 МПа, из гидрофобизированной ацетиленовой сажи массой 300 мг, диаметром 10 мм, плотностью 0.95 г·см⁻³ и толщиной 2 мм. Сажу гидрофобизировали добавлением 30 % политетрафторэтилена. В таблетку впрессовывали никелевый токоотвод. На поверхность электрода наносили тонкий слой (монослой частиц, диаметр которых не превышал 20 мкм) мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более 1 мг·см⁻², который подпрессовывали давлением 5—6 МПа. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равнодоступность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора.

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на полученных электрокатализаторах приведены в таблице.

Из таблицы следует, что углы наклонов стационарных поляризационных кривых для всех катализаторов лежат в пределах: $b_1 = 0.050—0.065$ В, $b_2 = 0.100—0.120$ В. Наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются для катализаторов, синтезированных из гетерополиядерных комплексов при соотношении $\text{Co}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Gmdta}^{4-} = 2:1:2$. Для катализаторов, полученных из комплексов при различных соотношениях кобальта (II) к никелю (II) и Gmdta^{4-} , наблюдаются высокие токи обмена после термообработки при 600 °С, что соответствует образованию активных каталитических центров. С повышением температуры до 800 °С токи обмена уменьшаются вследствие разрушения активных центров

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода в 1 М КОН при 20 °С на исследуемых катализаторах

Катализатор	t, °С	E _{ст} , В	$\partial E / \partial \lg j$, В		j ₀ , А/см ²
			b ₁	b ₂	
Сажа П-308	—	-0.120	0.060	0.117	1.00·10 ⁻⁷
СИТ-1	—	-0.036	0.068	0.128	3.90·10 ⁻⁷
{[Co ²⁺ :Ni ²⁺ :Gmdta ⁴⁻ = 1:1:1] + СИТ-1}	200	-0.075	0.061	0.105	4.82·10 ⁻⁶
	400	-0.090	0.059	0.111	7.37·10 ⁻⁶
	600	-0.060	0.060	0.105	8.10·10 ⁻⁶
	800	-0.073	0.051	0.106	7.92·10 ⁻⁶
{[Co ²⁺ :Ni ²⁺ :Gmdta ⁴⁻ = 1:2:2] + СИТ-1}	200	-0.091	0.053	0.106	1.40·10 ⁻⁶
	400	-0.098	0.059	0.104	3.12·10 ⁻⁶
	600	-0.064	0.062	0.104	5.89·10 ⁻⁶
	800	-0.075	0.051	0.101	3.46·10 ⁻⁶
{[Co ²⁺ :Ni ²⁺ :Gmdta ⁴⁻ = 2:1:2] + СИТ-1}	200	-0.088	0.050	0.107	5.02·10 ⁻⁶
	400	-0.084	0.050	0.101	7.58·10 ⁻⁶
	600	-0.070	0.054	0.104	9.24·10 ⁻⁶
	800	-0.079	0.052	0.102	8.13·10 ⁻⁶
{[Co(NO ₃) ₂ + Ni(NO ₃) ₂] + СИТ-1}	200	-0.091	0.063	0.105	1.26·10 ⁻⁶
	400	-0.070	0.065	0.120	8.51·10 ⁻⁷
	600	-0.090	0.066	0.095	2.51·10 ⁻⁶
	800	-0.100	0.049	0.100	6.30·10 ⁻⁷

и образования неактивных структур.

На рис. 1 представлены зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов на основе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатовых комплексов кобальта и никеля при потенциале $E =$

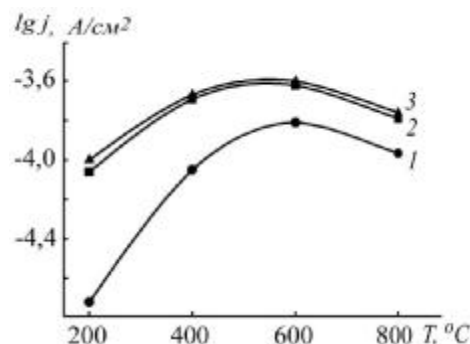


Рис. 1. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах (продуктах пиролиза гетерополиядерных комплексов на СИТ-1 с различным соотношением Co^{2+} , Ni^{2+} и Gmdta^{4-}) от температуры пиролиза при потенциале $E = -0.15$ В в 1 М КОН при 20 °С. Катализаторы: 1 — {[Co²⁺:Ni²⁺:Gmdta⁴⁻ = 1:2:2]}; 2 — {[Co²⁺:Ni²⁺:Gmdta⁴⁻ = 1:1:1]}; 3 — {[Co²⁺:Ni²⁺:Gmdta⁴⁻ = 2:1:2]}.

–0.15 В. Из рисунка также видно, что наиболее активные электрокатализаторы получаются при 600 °С и это соответствует наиболее высокой токоотдаче.

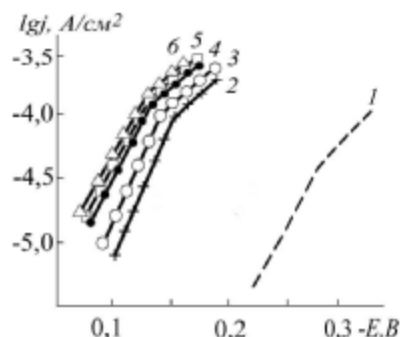


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М КОН при 20 °С на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (2); электрокатализаторы, полученные при 600 °С: $\{Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:2:2\}$ (3); $\{Co(NO_3)_2 + Ni(NO_3)_2 + СИТ-1\}$ (4); $\{Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:1:1\}$ (5); $\{Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 2:1:2\}$ (6).

На рис. 2 приведены потенциостатические поляризационные кривые катализаторов в реакции восстановления кислорода. Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает на исследуемых катализаторах по схожему механизму и идет через образование пероксида водорода, что характерно для углеродных материалов [9]. Среди электрокатализаторов, полученных на основе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатных комплексов $Co(II)$ и $Ni(II)$, более активным является катализатор на основе гетерополиядерного комплекса при соотношении $Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 2:1:2$, стационарная поляризационная кривая которого сдвинута в положительную сторону относительно углеродного носителя СИТ-1 на 0.05 В. Для стационарной поляризационной кривой катализатора на основе гетерополиядерного комплекса при соотношении $Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:1:1$ наблюдается сдвиг кривой в положительную сторону на 0.04 В относительно СИТ-1, а на основе комплекса с соотношением $Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:2:2$ — соответственно на 0.01 В. Таким образом, из проведенных электрохимических исследований можно сделать вывод, что соотношение кобальта (II) к никелю (II) и $Gmdta^{4-}$ для получения активных катализаторов электровосстановления кислорода составляет 2:1:2. Учитывая, что в координационном окружении Co и Ni исходного комплекса преобладают атомы кис-

лорода, при термообработке образуются никелевые или кобальтовые оксиды, которые являются основой каталитических центров. Несмотря на то что при соотношении $Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 2:1:2$ возможно образование смешанных оксидов, стехиометрически отвечающим никель-кобальтовой шпинели, такие соединения в отличие от этаноламиновых комплексов [5—7] не образуются. Это связано, прежде всего, со структурой получаемого комплекса, в котором гексаметилендиаминтетраацетатный комплексон имеет длинную углеводородную цепочку, а центральные атомы находятся друг от друга на большом расстоянии и не связаны между собой кислородом. Каталитически активные центры в таком катализаторе, образуемые на поверхности углеродного носителя, можно связать с активностью преимущественно оксидов кобальта.

Электровосстановление кислорода на углеродном носителе СИТ-1 с $Co-Ni$ оксидной композицией протекает по механизму, характерному для катализаторов, полученных на основе гетерополиядерных комплексов кобальта (II), никеля (II) и $Gmdta^{4-}$, что подтверждает образование каталитически активных центров в виде нестехиометрических оксидов в результате пиролиза исследованных комплексов.

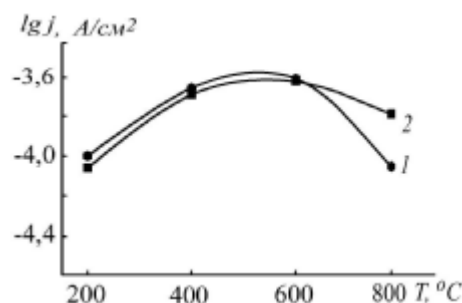


Рис. 3. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах от температуры пиролиза при потенциале $E = -0.15$ В в 1 М КОН при 20 °С. Катализаторы: 1 — $\{Co(NO_3)_2 + Ni(NO_3)_2 + СИТ-1\}$; 2 — $\{Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:1:1\}$.

Однако активность катализаторов, полученных из никель-кобальтовой композиции на углеродном носителе, в данном случае примерно одинаковая по сравнению с катализаторами, полученными из гетерополиядерных комплексов. На рис. 3 приведены зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов на основе гетерополиядерного гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта, никеля и $Gmdta^{4-}$ при соотношении 1:1:1 (кривая 2) и катализатора, полученного из никель-

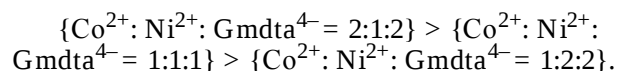
кобальтовой композиции (кривая 1), при потенциале $E = -0.15$ В. Как видно из рисунка, активности сравниваемых катализаторов примерно равны, а наиболее активные электрокатализаторы получены при 600 °С.

Как было показано ранее [6], конечным продуктом разложения нитрата кобальта является кобальтовая шпинель Co_3O_4 , а для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образовывались нестехиометрические фазы оксидов NiO_x , где $x = 1-1.5$. Поэтому и в нашем случае, на основании электрохимических измерений, можно предположить, что в катализаторе образуются активные центры в виде оксидов металлов Co и Ni, диспергированные в активированном угле СИТ-1.

Сравнивая полученные ранее зависимости скорости электровосстановления кислорода для катализаторов на основе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатовых комплексов с Co^{2+} и Ni^{2+} с данными рис. 3 для оксидной Co–Ni композиции, можно сделать вывод, что применение комплексов для синтеза электрокатализаторов оказалось более эффективным, чем использование нитратов для получения оксидных композиций этих металлов в реакции восстановления кислорода.

Таким образом, в результате исследования установлено, что оптимальная температура пиролиза гетерополиядерных комплексов с никелем (II), кобальтом (II) и гексаметилендиаминтетраацетатом в атмосфере аргона составляет 600 °С. На основании электрохимических измерений предполагается, что активным центром электрокатализаторов восстановления кислорода являются оксиды металлов, что связано со структурой лиганда (гексаметилендиаминтетраацетат), а оптимальное соотношение $\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-}$ для получения активных катализаторов в реакции восстановления кислорода составляет 2:1:2.

Каталитическую активность полученных электрокатализаторов при пиролизе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатных комплексов можно расположить в ряду:



РЕЗЮМЕ. Синтезовані електрокаталізатори відновлення молекулярного кисню на основі гетерополіядерних гексаметилендіамінтетраоцетових (Gmdta^{4-}) комплексів з різним вмістом кобальту, нікелю і Gmdta^{4-} ($\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-}$ як 2:1:2, 1:1:1 або 1:2:2). Встановлено, що оптимальне співвідношення в гетерополіядерних комплексах кобальта (II) до нікелю (II) та Gmdta^{4-} для отримання активних каталізаторів складає 2:1:2 при температурі піролізу 600 °С.

SUMMARY. Electrocatalysts based on heteropolynuclear hexamethylenediaminetetraacetate complexes with different cobalt, nickel and Gmdta^{4-} content ($\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-}$ as 2:1:2, 1:1:1 or 1:2:2) for the reduction of molecular oxygen have been synthesized. It has been found that the optimum ratio of cobalt (II) to nickel (II) and Gmdta^{4-} in heteropolynuclear complexes for the production of active catalysts is 2:1:2, and that the pyrolysis temperature is 600 °C.

1. Уминский М.В., Колесникова И.П., Колесников А.В. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 5. -С. 46—49.
2. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Колесникова И.П. и др. // Там же. -2005. -71, № 1. -С. 57—60.
3. Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р. // Электрокатализ на шпинелях. Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1986. -С. 44—71.
4. А.с. 458324 СССР. // Открытия. Изобретения. -1975. -№ 4.
5. Кублановский В.С., Пирский Ю.К. // Журн. прикл. химии РАН. -2001. -74, № 7. -С. 1041—1044.
6. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Шultzженко Е.А., Кублановский В.С. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 1. -С. 141—146.
7. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Потаскалов В.А., Андрийко А.А. // Доп. НАН України. -2006. -№ 11. -С. 152—158.
8. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -15, № 4. -С. 527—532.
9. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 22.10.2007

АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ УРЕАЗНИЙ БІОСЕНСОР

Електрохімічним окисненням еквімолекулярних сумішей аніліну та орто-сульфоаніліну на платиновому електроді синтезовані багатoshарові полімерні матриці для вклинення ензиму уреазу. Створений ферментний електрод тестований на вміст карбаміду в аналіті в інтервалі концентрацій 0.2—20 мМ при рН 7.4. Чутливість амперометричного уреазного сенсора зростає з 7 до 70 нА/ммоль в присутності зшиваючого агента — глутарового альдегіду.

Моніторинг рівня карбаміду в крові та фізіологічних виділеннях — важливий чинник у діагностуванні хвороби нирок. Якщо рівень сечовини у здорової людини є в межах 2.3—8.3 ммоль/л, то у крові нирково хворих він сягає 25—42 ммоль/л [1]. Аналіз на вміст сечовини важливий також в агрохімії, у визначенні якості питної і рівня забрудненості морської води [2]. Подібні аналізи найчастіше здійснюють біосенсорними пристроями, активний шар яких містив уреазу. Ензим уреазу ефективно каталізує гідроліз сечовини згідно з рівнянням:



Принцип визначення сечовини полягає у фіксації величини сигналу перетворювача під впливом продуктів каталітичного розкладу сечовини — амонійних чи гідрокарбонатних іонів. З цією метою використовують потенціометричне детектування [3—5], вимірювання зміни імпедансу [6], частоти кварцмікробалансового електрода [7], електропровідності [8], величини струмового відклику [9].

Ключовою проблемою створення біосенсорної електрохімічної системи є нанесення чутливого шару на поверхню електрохімічного перетворювача. Оскільки безпосередній контакт ензиму з поверхнею приводить до втрати каталітичної активності, то необхідно вживати запобігливих заходів, які б попереджували денатурацію. З цією метою на поверхню електрода наносять органічну матрицю, в яку потім вклинюють біоактивний компонент. В якості матеріалу матриці-платформи використовують нанопористі алюміній-оксидні мембрани [10], поліакриламідний гель [11], багатoshарові структури йонізованих полімерів (полідиметил-діаліл хлорид амонію, полісульфостирен) [12]. Особливо корисними в цьому плані виявились електропровідні полімери, завдяки простоті синтезу і легкості переробки [13]. Уреазу була успішно інкорпорована в поліанілін-бутил-метакрилатну електропровідну матрицю [14], ком-

позитну поліанілін-нафіонову плівку [15], пористий діоксид кремнію, модифікований полі(3-метил тіофеном) [16].

Не дивлячись на великий обсяг досліджень з використанням найновіших методів, багато питань стосовно синтезу електропровідних полімерів взагалі і ПАН зокрема, їх мікроструктури, формування надмолекулярних утворень, фізико-хімічних властивостей полімеризатів, залишилися нез'ясованими.

Метою даної роботи був електрохімічний синтез поліаніліну та співполімеру з анілін-2-сульфоновією кислотою на поверхні платиновіого електрода в потенціодинамічному режимі електролізу для створення ензимного електрода шляхом іммобілізації уреазу адсорбційним методом та прищепленням парами глутарового альдегіду. Ензимний електрод забезпечував добрий амперометричний відклик у присутності карбаміду, що давало можливість його кількісного визначення в аналіті.

Анілін, анілін-2-сульфоновію кислоту, уреазу (Ur) — фермент із Jack Beans з активністю 54 од/мг, карбамід і 50 %-й водний розчин глутарового альдегіду (Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l, Франція) використовували марки ALDRICH без подальшої очистки.

Циклічні вольтамперограми одержували з використанням електрохемілюмінесцентного аналізатора, який був комутований з персональним комп'ютером (виробництво Фізико-технічного інституту НАН України, Харків).

Ензимний електрод виготовляли шляхом адсорбції уреазу на поверхні Pt-електрода, модифікованого електрохімічно осаждением полімером. Для запобігання дифузії уреазу в розчин на поверхню сформованого електрода накладалась нанопориста полікарбонатна плівка (виробництво Sigma-Aldrich.com, D9777, Lot2140628), що була проникною для частинок аналіту і низькомолекулярних продуктів реакції.

На рис. 1 приведені циклічні вольтамперограми платиновіого електрода в розчині, що містив ані-

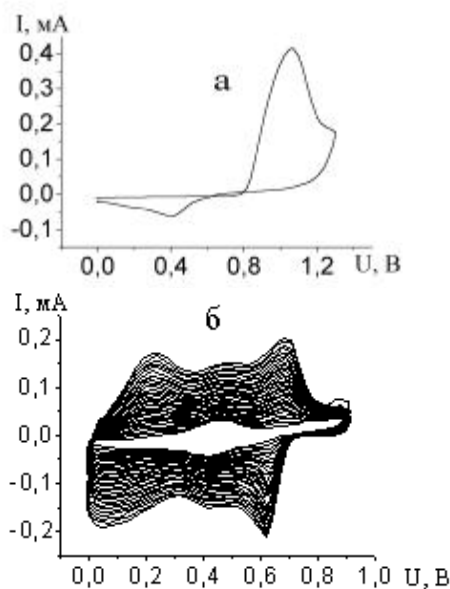


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма окиснення 0.1 М розчину аніліну в 0.1 М H_2SO_4 : а — перший цикл; б — 2–20 цикли. Швидкість розгортки 50 мВ/с.

лін при розгортці потенціалу від 0 до 1.3 В (перший цикл) і від 0 до 0.9 В — при наступних циклах сканування.

На першому циклі сканування спостерігається чіткий максимум струму окиснення аніліну по місцю аміногрупи (1.02–1.1 В), що відповідає утворенню катіон-радикала, наступні хімічні перетворення якого приводять до утворення поліаніліну і його осадження на поверхні електрода [17]. В наступних циклах сканування потенціалу струм витрачається на окиснення поліаніліну, що утворився в попередніх циклах розгортки потенціалу, і на полімеризацію нових порцій аніліну за запропонованим раніше механізмом [18].

ЦВА для співполімеру мають дещо відмінний характер. Тут струми окиснення з кожним наступним скануванням зменшуються (рис. 2). Очевид-

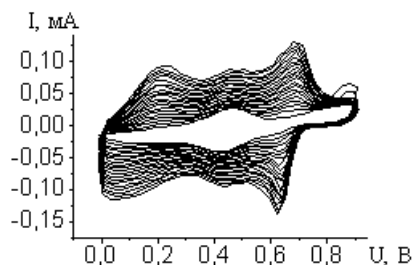


Рис. 2. Циклічна вольтамперограма окиснення співполімеру анілін : анілінсульфонова кислота = 1:1. Швидкість розгортки 50 мВ/с.

но, депресія струмів окиснення зумовлена блокуванням поверхні електрода менш електропровідним за поліанілін співполімерним продуктом.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що адсорбована на поверхні Pt уреаза не впливає на форму циклічної вольтамперограми. Ферментний електрод на поліаніліновій матриці був протестований на вміст карбаміду в аналіті в інтервалі концентрацій від 0 до 20 мМ при рН 7.4. При цьому фіксувалась сила струму при навізаному потенціалі +0.2 В відносно насиченого хлорсрібного електрода у фосфатному буферному розчині (рН 7.4). Стаціонарне значення струму встановлювалось через 10–15 хв. До вмісту карбаміду 2 ммоль/л спостерігалась лінійна залежність струму відклику від кількості доданого карбаміду. Подальше збільшення кількості субстрату в аналіті приводить до виходу кривої на плато (рис. 3, а). Ферментний електрод на співполімерній платформі характеризується дещо меншим струмом відклику у присутності карбаміду у тому самому часовому інтервалі виходу на стаціонарний струм (рис. 3, б).

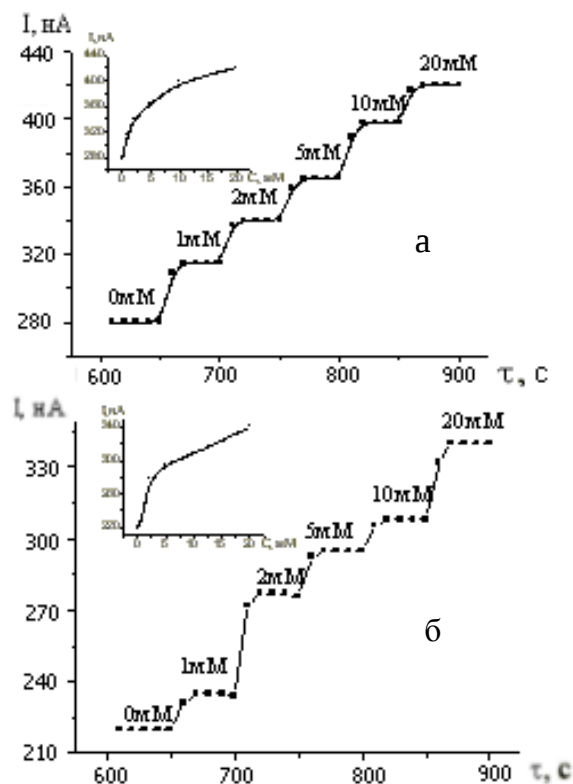


Рис. 3. Амперометричний відклик електрохімічної чарунки на додані кількості карбаміду. Pt-електрод модифікований поліаніліном (а) і співполімером (б) у присутності Ug ; вимірювання у 50 мМ фосфатному буферному розчині, рН 7.4; графік на вставці — калібрувальна крива для визначення карбаміду.

Наступна видозміна роботи полягала у конструюванні карбамідного сенсора з допомогою парів глутарового альдегіду. Результати наведені на рис. 4.

Подібна залежність струмового відклику одержана для модифікованого поліаніліном уреазного електрода, але струми відклику були дещо меншими.

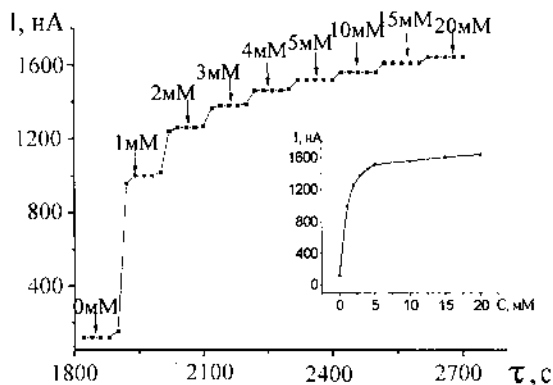


Рис. 4. Амперометричний відклик електрохімічної чарунки на додані кількості карбаміду. Pt-електрод модифікований глутаровим альдегідом; вимірювання у 50 мМ фосфатному буферному розчині, рН 7.4; графік на вставці — калібрувальна крива для визначення карбаміду.

Величина струму відклику визначається швидкістю ферментативного окиснення. Лінійність залежності струм насичення—концентрація карбаміду спостерігається на ділянці 0—5 ммоль/л субстрату, що свідчить про високу чутливість амперометричного сенсора до мінімальних кількостей карбаміду в пробі.

Відгук сенсора контролюється швидкістю ензимної реакції, коли вона менша за швидкість дифузії. І, навпаки, якщо швидкість взаємодії між частинками субстрата і ензимом є високою, то загальна швидкість процесу визначається швидкістю дифузії. Швидкість реакції в кінетичному режимі виражається співвідношенням

$$I_S = \frac{I_{\max} [S]}{K_M + [S]}, \quad (2)$$

де I_S — швидкість ензимної реакції при концентрації субстрата $[S]$; $I_{\max}$ — максимальна швидкість ензимної реакції; K_M — константа Міхаеліса. Рівняння (2) є електрохімічним еквівалентом класичного рівняння Міхаеліса—Ментен. Розрахована константа Міхаеліса для даного біосенсора коливається в межах від 0.4 ± 0.02 до 0.37 ± 0.011 мМ.

Отже, модифікований аніліном та співполімером платиновий електрод придатний як платформа

для іммобілізації уреазы методом адсорбції та з допомогою глутарового альдегіду і захистом полікарбонатною мембраною. Використана в роботі методика виготовлення ензимного електрода виявилась оптимальною, оскільки співполімерна анілін-2-сульфоанілінова платформа більш придатна для іммобілізації ензиму.

РЕЗЮМЕ. Электрохимическим окислением анилина и его смесей с 2-сульфоанилином на платиновом (Pt) электроде синтезированы полимеры с электронной проводимостью. Иммобилизация уреазы (Ur) на поверхности электрода, модифицированного электропроводным полимером, позволяет применять полученный ферментный электрод как амперометрический биосенсор. Данный ферментный электрод протестирован на содержание карбамида в анализе в интервале концентраций 0.2—20 мМ при рН 7.4. Линейность зависимости тока насыщения—концентрация карбамида наблюдается на участке 0—5 ммоль/л карбамида, что свидетельствует о высокой чувствительности амперометрического сенсора к минимальным количествам карбамида в пробе.

SUMMARY. The electrochemical aniline oxidation on the platinum electrode was studied. Immobilization of urease on the electrode surface was made. The electrode as amperometric urease sensor was used. In this conditions this electrode could be detected in the range 0.2—20 mmol/l (pH 7.4). The linear range current saturation—concentration was obtained 0—5 mmol/l. The sensor is highly sensitivity for the detection of some analytes.

1. Taylor A.J., Vadgama P. // Ann. Clin. Biochem. -1992. -29. -P. 245—264.
2. Abdel L.M.S., Guilbault G.G. // J. Biotechnol. -1990. -14. -P. 53—60.
3. Sehitogullari A., Uslan A.H. // Talanta. -2002. -57. -P. 1039—1044.
4. Basu I., Subramanian R.V., Mathew A. et al. // Sensor Actuators B. -2005. -107. -P. 418—423.
5. Gutierrez M., Alegret S., del Valle M. // Biosens. Bioelectron. -2007. -22. -P. 2171—2178.
6. De la Rica R., Fernandez-Sanchez C., Baldi A. // Electrochem. Comm. -2006. -8. -P. 1239—1244.
7. Wei Li-Fang, Shin J.-Sh. // Anal. Chim. Acta. -2001. -437. -P. 77—85.
8. Thavarungkul P., Asawatreratnakul P., Kanatharana P. et al. // Science Asia. -1999. -25. -P. 157—163.
9. Rodriguez B.B., Bolbot J.A., Tothill I.E. // Biosens. Bioelectron. -2004. -19. -P. 1157—1167.
10. Yang Z., Si Sh., Dai A., Zhang Ch. // Ibid. -2007. -22. -P. 3283—3287.
11. Das N., Kayastha A.M., Malhotra O.P. // Biotechnol. Appl. Biochem. -1988. -27. -P. 25—29.
12. Disawal S., Qin J., Elmore B.B., Lvov Y.M. // Coll. Surf. B: Biointerfaces. -2003. -32. -P. 145—156.
13. Guimard N.K., Gomez N., Schmidt E. // Progr. Polym.

- Sci. -2007. -32. -P. 876—921.
14. Castillo-Ortega H.M., Rodriguez D.E., Eucinas J.C. et al. // Sensors Actuators B. -2002. -85. -P. 19—25.
 15. Luo Y.-Ch., Do J.-Sh. // Biosens. Bioelectron. -2004. -20. -P. 15—23.
 16. Jin J.-H., Min N.K., Hong Suk-in // Appl. Surf. Sci. -2006. -252. -P. 7397—7406.
 17. Ковальчук Є., Срібний В., Блажейовський Є. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2002. -Вип. 42. -Ч. 1. -С. 142—145.
 18. Koval'chuk E.P., Whittingham M.S, Skolozdra O.M. et al. // Mater. Chem. Phys. -2001. -69. -P. 154—162.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 25.06.2007

УДК 541.138

О.А. Джамбек, О.І. Джамбек, Ф.В. Макордей, З.І. Жиліна, Ю.В. Ішков

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ 5,10,15,20-ТЕТРА-(4-МЕТОКСІФЕНІЛ)-ПОРФІРИНУ ТА ЙОГО КОМПЛЕКСУ З Со (II)

Методом циклічної вольтамперометрії в лужному розчині досліджено електрохімічні та електрокаталітичні властивості 5,10,15,20-тетра-(4-метоксіфеніл)-порфірину та його комплексу з кобальтом (II) у складі повітряних газодифузійних електродів. Виявлено вплив різних режимів електрохімічних досліджень на I — E -криві в інтервалі потенціалів -0.4 — 0.7 В (о.р.е.).

Високоєфективні електрокаталізатори на основі металоорганічних сполук є перспективними для створення металоповітряних хімічних джерел струму [1—4]. Перевагою таких каталізаторів є можливість зміни в широкому діапазоні електронної будови комплексу, що дозволить регулювати потенціал йонізації центрального йона поляризацію реагенту. Важливим є встановлення загальних закономірностей підбору координаційних сполук перехідних металів для одержання електрокаталізаторів у залежності від природи центрального атома, типу лігандів, різних замісників у ліганді, структурних та фізико-хімічних властивостей.

Дана робота є продовженням електрохімічних досліджень повітряних (кисневих) газодифузійних електродів на основі металопорфіринів [5, 6]. Фізико-хімічною основою каталітичної активності органічних комплексів перехідних металів з порфіринами є їх здатність до координування та активації молекули кисню [7]. Для розробки катодного матеріалу на основі металопорфіринів важливим є і те, що вони стійкі до кислот та лугів.

Об'єктами дослідження були такі сполуки: 5,10,15,20-тетра-(4-метоксіфеніл)-порфірин (ТМФП) та його комплекс з Со (II) (СоТМФП). Комплексну сполуку СоТМФП синтезували взаємодією ТМФП з ацетатом Со (II) у розчині диметилформаміду при кип'ятінні [8].

Електрокаталізатори відновлення кисню одер-

жували нанесенням порфірину або його комплексу з Со (II) на високодисперсний носій (гідрофобна ацетиленова сажа) з диметилформамідних розчинів. Для досліджень були виготовлені повітряні газодифузійні електроди пресуванням гідрофобізованих (15 % мас. фторопласту) активного та гідрозапорного шарів з струмовим колектором. Активний шар електродів містив до 2 мг/см^2 ТМФП або СоТМФП. Умови термічної обробки електродів визначали відповідно [6]. За даними термічного аналізу встановлено, що в атмосфері повітря при 300°C для порфірину та його комплексу з Со (II) відбуваються процеси окиснення та деструкції органічної складової, які не спостерігаються в інертній атмосфері до 400°C . Тому термообробку повітряних електродів проводили в атмосфері азоту при 350°C (температура спікання фторопласту) протягом 50 хв.

Електрохімічне дослідження повітряних електродів на основі даних електрокаталізаторів проводили методом циклічної вольтамперометрії на потенціостаті ПИ-50-1,1 у 7 М розчині КОН при температурі 30°C , в напівелементі з нікелевим протиелектродом. Значення потенціалів наведено відносно оксидно-ртутного електрода порівняння. Методика випробувань включала попереднє змочування активного шару електрода лужно-спиртовим розчином перед установленням в комірку та послідовне вимірювання циклічних I — E -кривих: в ін-

© О.А. Джамбек, О.І. Джамбек, Ф.В. Макордей, З.І. Жиліна, Ю.В. Ішков, 2008

тервалі -0.4 — 0.7 В до сталого ходу кривих; при зміні швидкості сканування, часу передокиснення та передвідновлення при 0.7 та -0.2 В, катодної і анодної поляризації, температури експерименту. Електрохімічну активність електродів для процесів електровідновлення та електроокиснення кисню оцінювали по I — E -кривим при потенціалах -0.4 та 0.7 В відповідно.

Ресурсні можливості повітряних електродів у циклах вивчали в гальваностатичному режимі. Умови циклування визначались електрохімічною активністю електродів при -0.4 та 0.7 В і були такими. Густина струму при розряді складала 100 mA/cm^2 (ТМФП, СоТМФП). Заряд здійснювали в імпульсному режимі з середньою густиною струму 20 (ТМФП) і 40 mA/cm^2 (СоТМФП). При цьому при розряді на електроді відбувається реакція електровідновлення кисню з утворенням пероксид- або гідроксил-йона, а при заряді — електроокиснення кисню з виділенням O_2 .

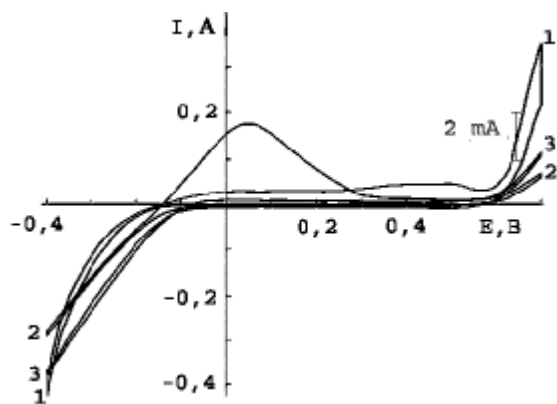


Рис. 1. Циклічні I — E -криві ($v=20 \text{ мВ/с}$) для електродів на основі: 1 – ацетиленової сажі; 2 – ТМФП; 3 – СоТМФП.

На рис. 1 наведені циклічні I — E -криві для електродів на основі ацетиленової сажі, ТМФП і СоТМФП. На катодних кривих в інтервалі потенціалів -0.4 — -0.14 (рис. 1, криві 1,2) та -0.4 — -0.05 В (рис. 1, крива 3) відбувається електрохімічне відновлення кисню через проміжне утворення пероксид-йона в лужному розчині. В залежності від типу каталізатора на анодній кривій спостерігаються максимуми різної інтенсивності. Для ацетиленової сажі пара максимумів в інтервалі потенціалів -0.14 — 0.6 В відповідає ступінчастому електрохімічному окисненню HO_2^- , утвореного при відновленні кисню. При введенні до складу активної маси ТМФП процес окиснення пероксид-йона відбувається в інтервалі -0.14 — 0.35 В в одну стадію. Для порфіринового комплексу з Со (II) анодні мак-

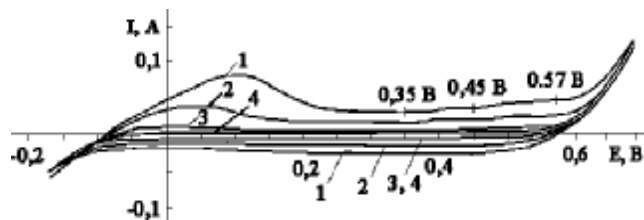


Рис. 2. Циклічні I — E -криві для електрода на основі СоТМФП при швидкостях сканування, мВ/с : 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100.

симуми незначні за інтенсивністю і спостерігаються лише при високих швидкостях сканування (рис. 2). Очевидно, для СоТМФП паралельно відбувається пряма реакція з утворенням OH^- в лужному розчині [7]. Друга пара анодних максимумів для порфіринового комплексу з Со (II) ($v=100 \text{ мВ/с}$) в інтервалі потенціалів 0.35 — 0.45 В відповідає оборотним переходам центрального атома: $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ [4]. Для всіх типів каталізатора при значеннях потенціалу вище 0.55 В відбувається розряд йонів гідроксиду з утворенням молекулярного кисню [9].

При зміні швидкості сканування спостерігається відносне зміщення катодних і анодних максимумів, але значення $E_{\text{red/ox}}$ (0.35 , 0.57) залишаються незмінними. Зміна швидкості сканування суттєво впливає на масу пероксид-йона, утвореного при катодній поляризації, яку розраховували відповідно площі під анодною кривою в інтервалі -0.14 — 0.35 В. Відношення кількостей електрики, які відповідають першому анодному і катодному максимумам, при зміні швидкості сканування від 10 до 100 мВ/с зростають від 0.44 до 0.87 (ТМФП) і від 0.001 до 0.17 (СоТМФП).

Попереднє електровідновлення показало, що для ТМФП (рис. 3) при зростанні часу експонування маса HO_2^- у поровому просторі збільшується. Крива насичення пероксид-йона (рис. 3, крива 2) досягає максимуму за час експонування 500 с, що пояснюється, очевидно, встановленням рівноваги між утворенням HO_2^- та його розкладом і дифу-

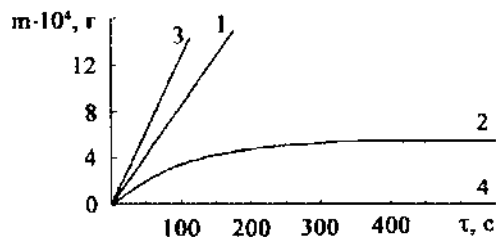


Рис. 3. Залежність маси HO_2^- від часу експонування при $E = -0.2$ В для ТМФП (1, 2) і СоТМФП (3, 4): 1, 3 – катодне відновлення O_2 ; 2, 4 – анодне окиснення HO_2^- .

зією в об'єм електроліту. Для електрода на основі СоТМФП кількість утвореного при катодній поляризації пероксид-йона незначна і не залежить від часу експонування. Електрохімічне попереднє окиснення електродів на основі порфірину та його комплексу з кобальтом при 0.7 В практично не змінювало характера $I-E$ -кривих.

Для електрода на основі ТМФП зміна рівня катодної поляризації впливає на інтенсивність анодного максимуму, який відповідає окисненню HO_2^- . Зіставлення кількостей електрики, які відповідають першому анодному і катодному максимумам, показало, що при зростанні рівня катодної поляризації їх відношення незначно збільшується (від 0.5 до 0.6). Це пов'язано з тим, що при збільшенні густини катодного струму дифузія пероксид-йона в об'єм електроліту утруднена молекулами активних компонентів електрохімічного процесу. Циклічні $I-E$ -криві для СоТМФП при зміні рівня катодної поляризації збігаються.

Зміна рівня анодної поляризації не впливає на характер циклічних $I-E$ -кривих для ТМФП та його комплексу з Со (II). Незначне підвищення інтенсивності першого анодного максимуму при зростанні анодної поляризації від 0.1 до 0.3 В для ТМФП пояснюється неповним розкладом HO_2^- і накопиченням його в поровому просторі.

Підвищення температури від 10 до 70 °С прискорює всі процеси, які відбуваються в системі. Так, при зміні температури в даному інтервалі швидкість електрокаталітичного відновлення кисню для електродів на основі сполук ТМФП і СоТМФП зростає приблизно в 2.3 і 2.6, а електрокаталітичного окиснення кисню — в 10 і 4.2 разів відповідно. Про зростання швидкості електрокаталітичного окиснення пероксид-йона для ТМФП при зміні температури від 10 до 70 °С свідчить зсув потенціалу напівхвилі на 0.24 В у негативну область і збільшення кута нахилу анодного максимуму. При цьому відношення кількостей електрики для анодного максимуму і максимуму, який минув за час експонування при потенціалі -0.2 В, знижується від 0.72 (10 °С) до 0.3 (60 °С). Це свідчить про зростання швидкостей як процесу дифузії пероксид-йону в об'єм електроліту, так і його каталітичного розкладу. Для СоТМФП, на відміну від ТМФП, перший анодний максимум спостерігається в інтервалі температур 10—30 °С. При цьому потенціал напівхвилі зміщується також в негативну область на 0.11 В, але кут нахилу залишається незмінним. Очевидно, для СоТМФП каталітичний розклад HO_2^- має перевагу над його дифузією в об'єм електроліту.

Визначення ресурсних можливостей повіт-

ряних електродів у гальваностатичному режимі показало, що для електродів на основі порфірину та його комплексу з Со (II) ресурсна крива проходить через екстремум. Час досягнення екстремального значення (мінімальний рівень поляризації) коливається від 10 циклів для електрода на основі ТМФП до 60 — для СоТМФП. При цьому швидкість деполаризації для електрода, на якому реакція електровідновлення кисню перебігає через проміжне утворення HO_2^- (ТМФП), склала 1.7, а поляризації — -4.6 мВ/цикл. А для електрода на основі СоТМФП, для якого відбувається паралельний перебіг прямого відновлення кисню з утворенням гідроксил-йона, значення швидкості деполаризації і поляризації склали 0.6 та -3 мВ/цикл відповідно. На швидкість поляризації електродів при циклуванні впливає окиснення пероксид-йonom поверхні активного шару на основі сажового носія, модифікованого порфірином або його комплексом з Со (II). Як наслідок зростає швидкість просмокування електроліту через каталітичний шар до межі з гідрозапорним. Після досягнення електролітом межі в процес електровідновлення кисню включається і сажа гідрозапорного шару, на якій відбувається утворення пероксид-йона, внаслідок чого зростає швидкість поляризації електрода. Після чого відбувається процес затоплення газових пор, що приводить до зниження електрохімічних характеристик електрода. Тому чим вище стійкість каталізатора до діяння йона-окиснювача HO_2^- , який утворюється при електровідновленні кисню, тим менше швидкість поляризації. Так, для електрода на основі СоТМФП електроліт також просмокується до межі двох шарів, але більш повільно. Кількість заряд-розрядних циклів при визначенні ресурсних можливостей електродів становить 40 (ТМФП) і 100 (СоТМФП).

Результати цього дослідження показують практичну можливість визначення електрохімічних характеристик органічних сполук та їх комплексів у складі повітряних газодифузійних електродів, які можуть бути використані при створенні хімічних джерел струму з повітряним або кисневим електродом, сенсорів.

РЕЗЮМЕ. Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина и его комплекса с кобальтом (II) в составе воздушных газодиффузионных электродов. Выявлено влияние различных режимов электрохимических исследований на $I-E$ -кривые в интервале потенциалов -0.4—0.7 В (о.р.э.).

SUMMARY. Electrochemical and electrocatalytic behavior of 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenyl)porphyrin and its complex with Co (II) forming part of air gas-diffusion electrodes in alkaline solution has been researched with cyclic voltammometry. Influence of various conditions of electrochemical researches on the *I*—*E*-curves at interval of potentials -0.4 — 0.7 V (o.m.e.) has been discovered.

1. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.
2. Прокопчук А.Л., Пирский Ю.К., Черний В.Я., Кублановский В.С. // Там же. -2004. -**70**, № 9. -С. 47—50.
3. Самолетов О.В., Базанов М.И., Евсеев А.А., Петров А.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология.

-2004. -**47**, вып. 10. -С. 21—23.

4. Евсеев А.А., Базанов М.И., Галанин Н.Е., Петров А.В. и др. // Там же. -2004. -**47**, вып. 10. -С. 24—27.
5. Джамбек Г.О., Макордей Ф.В., Джамбек О.И., Джамбек О.А. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 7. -С. 43—46.
6. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Макордей Ф.В. и др. // Там же. -2006. -**72**, № 2. -С. 101—104.
7. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. -М.: Наука, 1982. -С. 79, 111.
8. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1970. -**32**, № 7. -Р. 2443—2445.
9. Базанов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1988. -**31**, вып. 6. -С. 62—67.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

Надійшла 28.03.2007

УДК 547.712.752 + 668.819

И.Г. Давиденко, А.Д. Качковский, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ, ПРОИЗВОДНЫХ 7,8-ДИГИДРОБЕНЗО[cd]ФУРО[2,3-f]ИНДОЛА

Изучены спектральные свойства и природа электронных переходов в цианиновых красителях, производных 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индола. Показано, что красители, производные этой новой гетероциклической системы, обладают рекордно глубокой окраской по сравнению с красителями на основе других азотсодержащих гетероциклов. Квантово-химические расчеты позволили идентифицировать природу электронных переходов в винилогическом ряду новых красителей.

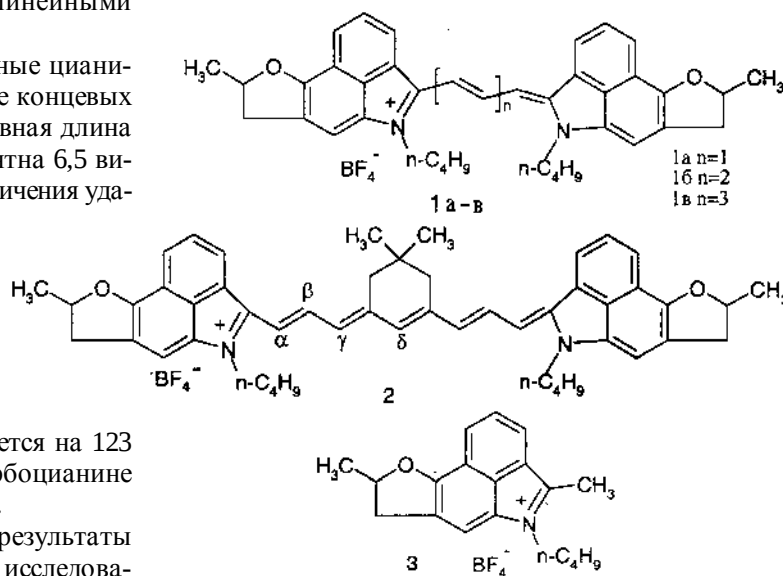
Цианиновые красители известны уже полтора столетия, но неизменно продолжают находить широкое применение [1]. Кроме традиционного использования в качестве спектральных сенситизаторов, флуоресцентных зондов, индикаторов полярности, они стали известны как материалы для нелинейной оптики, электролюминесценции [2, 3]. В связи с расширением области применения возросли требования к пониманию природы электронных переходов, влияния таких фрагментов хромофора, как длина полиметиновой цепи и химической топологии концевых групп на область поглощения/флуоресценции, плотности высших возбужденных состояний и локализации электронных переходов, для разработки на основе установленных закономерностей новых перспективных молекул красителей с эффективными линейными и нелинейными спектральными параметрами.

Перспективными оказались катионные цианиновые красители, содержащие в качестве концевых групп остатки бензо[cd]индола, эффективная длина которого в сопряженной цепи эквивалентна 6,5 виниленовым группам. Дальнейшего ее увеличения удалось достичь, как было показано раньше [4, 5], введением донорных заместителей (OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) в 6-е положение бензо[cd]индольного остатка, особенно одновременно с циклизацией алкоксигруппы в 2,3-дигидрофурановый фрагмент. При этом максимум полосы поглощения в последнем случае смещается на 123 нм в карбоцианине, на 118 нм — в дикарбоцианине и на 117 нм — в трикарбоцианине [5].

В настоящей работе представлены результаты спектрального и квантово-химического исследова-

ния зависимости первого электронного перехода, обеспечивающего столь глубокое поглощение, от молекулярной топологии хромофора, что позволяет достичь области 1000—1200 нм всего при 3–4 виниленовых группах в полиметиновой цепи, а также особенностей высших переходов, основное участие в которых принимают орбитали, локализованные преимущественно в концевых остатках.

В общем виде винилогическая серия исследованных красителей может быть представлена формулой 1 ($n = 1–3$). Тетракарбоцианин с открытой цепью получить не удалось. Вместо него был синтезирован краситель 2 с мостиковой группировкой в полиметиновом хромофоре. Кроме того, была исследована соль 3 для сравнения ее электронного спектра со спектрами полученных на ее основе краси-



телей 1 и 2. Синтез соединений 1, 3 описан ранее в работе [5].

Квантово-химические расчеты равновесной молекулярной геометрии выполнены в приближении AM1; процедура оптимизации прекращалась при достижении градиента энергии 0.01 ккал/моль. Характеристики электронных переходов получены в приближении ZINDO/S со "спектральной" параметризацией; функции возбужденных состояний строились в базисе однократно возбужденных конфигураций с участием 7 верхних заполненных молекулярных орбиталей (МО) и 3 нижних вакантных МО, формирующих переходы, соответствующие поглощению в области глубже 300 нм; параметр OWF (весовой фактор перекрывания π -орбиталей) подбирался так, чтобы достичь согласия вычисленной длины первого перехода с положением максимума длинноволновой полосы поглощения.

Измеренные спектры поглощения вибрионического ряда цианиновых красителей 1, 2 и соответствующей соли 3 представлены на рис. 1. Рассчитанные и экспериментальные длины волн электронных переходов собраны в таблице.

Первое возбужденное состояние. Из расчетов следует, что эта высокоинтенсивная полоса, как и в типичных катионных полиметиновых красителях, обусловлена переходом электрона с высшей занятой МО (ВЗМО) на низшую вакантную орбиталь (НВМО); этот переход между ближайшими МО противоположной симметрии, $A_1 \rightarrow B_1$, поляризован, как видно из рис. 2, вдоль полиметинового хромофора. Он должен сопровождаться прежде всего переносом электронной плотности с атомов в нечетных положениях на атомы в четных положениях соответственно локализации и расположению узлов орбиталей, участвующих в переходе. В катионных линейных сопряженных системах нижний вакантный уровень является, по своей природе, уровнем положительного заряда (солитонный дырочный уровень), причем его положение вследствие этого практически не зависит от молекулярной топологии и величина энергетической щели определяется, в первую очередь, положением до-

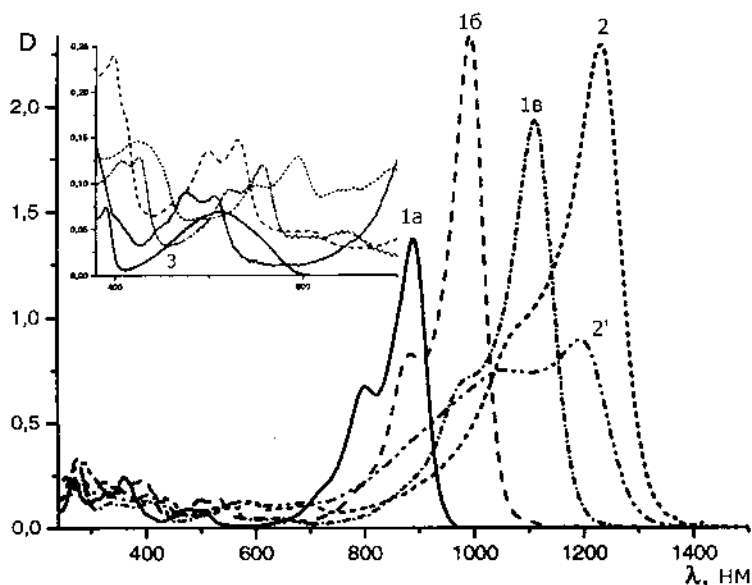


Рис. 1. Спектры электронного поглощения цианиновых красителей 1, 2 и соли 3 в дихлорметане (1 а–в, 2, 3 – в выноске) и в ацетонитриле 2'.

норного высшего заполненного уровня [7]. Как видно, уже при $n=1$ карбоцианин поглощает в сравнительно длинноволновой области: $\lambda_{\max} = 889$ нм (в CH_2Cl_2). Столь глубокое поглощение красителей на основе 7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-f]-индола можно связать с собственной разветвленной π -системой обеих концевых групп. Вследствие межэлектронного взаимодействия в таких системах обеспечивается высокое расположение высшего занятого уровня катионного цианинового краси-

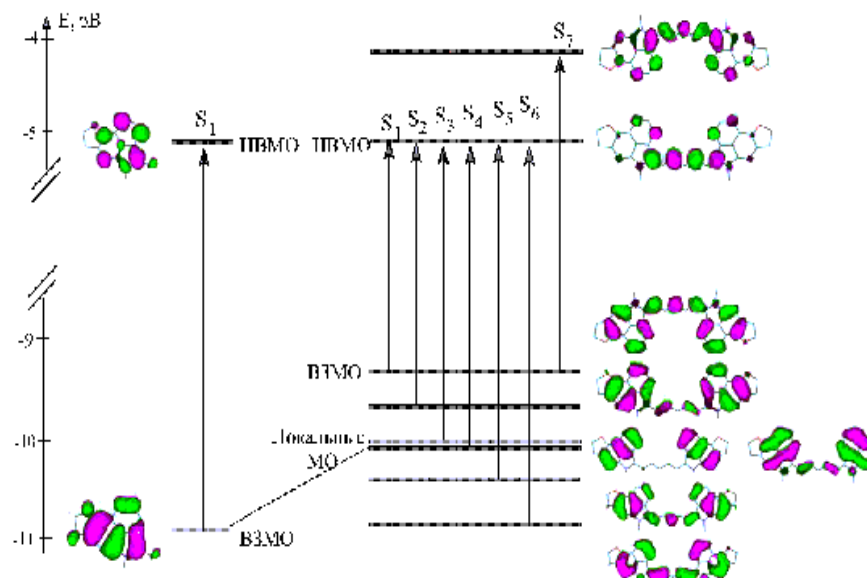


Рис. 2. Молекулярные орбитали и электронные переходы в соли 3 (а) и цианине 1 (б) при $n=2$.

Рассчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов

Соединение (n)	Переход	λ , нм	f	V , нм	Симметрия	$\lambda^*_{\text{эксп}}$	$V_{\text{эксп}}$
						нм	
1a (1)	$S_0 \rightarrow S_1$	888	0.656		B_1	889	
OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	589	0.139		A_1	**	
0.32	$S_0 \rightarrow S_3$	555	0.194		B_1	505	
	$S_0 \rightarrow S_4$	510	0.027		A_1	475	
	$S_0 \rightarrow S_5$	452	0.009		B_1	**	
	$S_0 \rightarrow S_6$	437	0.0001		A_1	**	
	$S_0 \rightarrow S_7$	398	0.582		B_1	358	
1б (2)	$S_0 \rightarrow S_1$	972	0.824	84	B_1	993	104
OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	617	0.195	28	A_1	607	
0.29	$S_0 \rightarrow S_3$	572	0.156	17	B_1	530	25
	$S_0 \rightarrow S_4$	541	0.016	31	A_1	498	23
	$S_0 \rightarrow S_5$	480	0.001	28	B_1	**	
	$S_0 \rightarrow S_6$	450	0.0001	13	A_1	**	
	$S_0 \rightarrow S_7$	429	0.474	31	B_1	398	40
1в (3)	$S_0 \rightarrow S_1$	1109	0.834	137	B_1	1112	119
OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	673	0.191	56	A_1	648	41
0.24	$S_0 \rightarrow S_3$	607	0.106	35	B_1	557	27
	$S_0 \rightarrow S_4$	588	0.002	47	A_1	522	24
	$S_0 \rightarrow S_5$	534	0.025	54	B_1	**	
	$S_0 \rightarrow S_6$	480	0.103	30	A_1	**	
	$S_0 \rightarrow S_7$	466	0.178	37	A_1	425	27
2	$S_0 \rightarrow S_1$	1224	0.823	115	B_1	1233	121
OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	733	0.185	60	A_1	695	47
0.20	$S_0 \rightarrow S_3$	613	0.088	6	B_1	595	38
	$S_0 \rightarrow S_4$	594	0.007	6	A_1	550	28
	$S_0 \rightarrow S_5$	565	0.004	31	B_1	**	
	$S_0 \rightarrow S_6$	508	0.0063	28	A_1	**	
	$S_0 \rightarrow S_7$	485	0.112	19	B_1	425***	0
3	$S_0 \rightarrow S_1$	498	0.149	—	—	514	
OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	394	0.302	—	—	391	
0.52	$S_0 \rightarrow S_3$	326	0.221	—	—	329	

* Для растворов в дихлорметане; ** на спектре не идентифицированы; *** перегиб на спектральной кривой.

теля, а следовательно — значительного уменьшения энергетической щели и, соответственно, значительного батохромного эффекта по сравнению с типичными цианинами, производными индолина, бензтиазола, хинолина, поглощающих при той же длине полиметиновой цепи в области 500—600 нм [1, 6].

При удлинении хромофора путем введения ви-

ниленовых групп число π -уровней возрастает, и, следовательно, положение ВЗМО повышается, при практически неизменном положении солитонного нижнего вакантного уровня (рис. 2), так что ширина щели закономерно уменьшается и длинноволновая полоса, в результате этого, претерпевает так называемый виниленовый сдвиг: $V_n = \lambda_{n+1} - \lambda_n$. Как видно из рис. 1, а также из таблицы, величина первого сдвига $V_1 = 104$ нм, что меньше величины V_n для высших винилогов: $V_2 = 119$ и $V_3 = 121$ нм. Можно предположить, что в карбоцианине ($n = 1$) влияние локальных МО концевых остатков на положение верхнего занятого уровня максимально, что и приводит к дополнительному уменьшению ширины энергетической щели. У высших же винилогов ($n = 2—4$) расстояние между локальными уровнями и делокализованным верхним занятым уровнем должно увеличиваться из-за смещения вверх положения последнего, а, следовательно, на изменение ширины щели у высших винилогов влияет практически только удлинение полиметиновой цепи, подобно обычным цианиновым красителям [1, 6].

Как видно из рис. 1, переход от карбоцианина к дикарбоцианину сопровождается увеличением интенсивности длинноволновой полосы поглощения. Дальнейшее же удлинение хромофора на одну виниленовую группу, наоборот, вызывает уменьшение интенсивности у трикарбоцианина ($n=3$) с одновременным уширением спектральной полосы. Переход к тетракарбоцианину 2, содержащему в середине цепи триметиленовый мостик, который стабилизирует молекулу красителя, сопровождается небольшим ростом интенсивности полосы, однако при этом ее ширина возрастает. Подобное падение интенсивности спектральной полосы у красителей, поглощающих в области глубже 1000 нм, было подробно исследовано ранее на винилогических рядах пиридоцианинов [8] и тиацианинов [9, 10]. Было показано, что такой спектральный эффект обусловлен возможностью существования в растворе формы катионного красителя, в котором волна чередующихся частичных зарядов (зарядовый солитон) и волна длин углерод-углеродных связей (геометрический солитон) расположены несимметрично. Несимметричная форма, как обладающая дипольным моментом, чувствительна к изменению полярности растворителя. Как видно из рис. 1, переход от хлористого метилена к более

полярному ацетонитрилу у красителя 2 сопровождается уширением полосы. Квантово-химические расчеты показывают, что оптимизированные длины связей, одинаково удаленных от центра хромофора, в тетракарбоцианине 2 не одинаковы: 1.4039, 1.3828, 1.3991, 1.3900, 1.4186, 1.3813, 1.4255, 1.3682, 1.4130, 1.3767 Å, в то время как в трикарбоцианине сохраняется симметрия молекулярной геометрии: 1.3931, 1.3930, 1.3994, 1.3932; 1.3932, 1.3994, 1.3930, 1.3931 Å. Для расчета характеристик электронных переходов симметричной формы тетракарбоцианина 2 была использована симметричная оптимизированная геометрия трикарбоцианина (1, $n=3$), затем молекула в середине цепи удлинялась на одну виниленовую группу, причем длины новых связей делали равными таковым в середине цепи трикарбоцианина; длины же связей на концах цепи, зависящие, как было показано ранее [7, 9, 10], прежде всего от химического строения концевых групп, оставались неизменными. При исследовании нарушения симметрии у высших винилогов цианиновых красителей [7, 9, 10] было сделано предположение, что в растворе существуют одновременно и симметричная, и несимметричная формы, и барьер перехода между ними зависит от основности концевых остатков, общей длины хромофора и полярности растворителя. Как видно из данных расчета и анализа спектров поглощения, в цианиновых красителях, производных 7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-*f*]индола, нарушение симметрии происходит при более короткой длине полиметиновой цепи ($n=4$), чем в пиридоцианинах [8] или тиацианинах [9, 10] ($n=5$). Увеличение полярности растворителя смещает равновесие обеих форм, стабилизируя дипольную форму с несимметричным распределением электронной плотности в хромофоре. Поэтому несимметричная форма должна поглощать в более коротковолновой области, и увеличение ее присутствия проявляется в росте интенсивности коротковолнового плеча кривой поглощения тетракарбоцианина 2 при переходе к высокополярному ацетонитрилу.

Высшие возбужденные состояния. Из рис. 2 и расчетов следует, что следующий по энергии переход $S_0 \rightarrow S_2$ описывается преимущественно конфигурацией: $|ВЗМО-1 \rightarrow НВМО>$, причем ее вклад практически не меняется с удлинением цепи (соответствующий коэффициент в разложении конфигурационного взаимодействия [6] равен 0.85—0.89). Обе МО, участвующие в переходе, симметричны, вследствие чего переход является симметричным, $^1A_1 \rightarrow ^2A_1$, и поляризован перпендикулярно полиметиновому хромофору. Согласно расчетам, длина

волны второго перехода должна быть меньше, по сравнению с таковой для первого перехода, на 299 нм у карбоцианина, на 355, 436 и 491 нм, соответственно, у высших гомологов. При установлении соответствия между рассчитанными и экспериментально наблюдаемыми переходами необходимо учитывать, что полуэмпирический метод ZINDO/S параметризован таким образом, чтобы наиболее корректно рассчитывать переход $S_0 \rightarrow S_1$. Данные в таблице получены варьированием переменного параметра OWF именно по этому критерию. Как показал детальный анализ всех переходов исследуемых красителей, рассчитанные значения длин волн соответствующих высших идентифицированных переходов превышают экспериментальные значения на 50—80 нм. В принципе, переходы в высшие возбужденные состояния можно было бы рассчитать при специально подобранных для них значениях параметра OWF, чтобы достичь лучшей корреляции, однако здесь мы ограничились только установлением номера перехода и соответствующей полосы в спектре, симметрии и соотношения сил осцилляторов, f_n , то есть, прежде всего, природы электронных переходов — какие именно орбитали в них участвуют и где они локализованы.

В спектрах дикарбоцианина и двух высших винилогов, как видно из выноски на рис. 1, на удалении, соответственно, свыше 355 нм ($n=2$), 436 нм ($n=3$) и 491 нм (краситель 2) действительно наблюдается пик слабоинтенсивной полосы, интенсивность которой, хотя и мало, но регулярно повышается при удлинении полиметиновой цепи. Ее можно идентифицировать как симметричный переход $S_0 \rightarrow S_2$.

В карбоцианинах второй наблюдаемый максимум имеет длину волны 505 нм, вслед за ним расположен максимум 475 нм. Однако эта полоса не может быть проявлением перехода $S_0 \rightarrow S_2$, поскольку похожая полоса с аналогичной парой четких максимумов наблюдается и в спектрах высших винилогов, причем она претерпевает регулярный bathochromный сдвиг при увеличении числа виниленовых групп в хромофоре и расположена после слабоинтенсивной полосы, идентифицированной нами выше как проявление второго перехода в этих красителях. Экстраполируя положение полосы, обусловленной переходом $S_0 \rightarrow S_2$, и, учитывая расхождение рассчитанных и наблюдаемых длин волн высших переходов, можно предположить, что у карбоцианина соответствующая полоса должна быть локализована в области 580—600 нм. Такому выводу несколько противоречит рассчитанное значение силы осциллятора ($f_2 = 0.139$), сравнимое с величи-

ной $f_3 = 0.139$ для следующего перехода, проявляющегося в виде максимума при 505 нм более интенсивной полосы. Однако если предположить, что молекула карбоцианина конформационно неоднородна, тогда расчеты (с той же параметризацией) дают значительно меньшую величину осциллятора: $f_2 = 0.047$ ($\lambda_2 = 496$ нм). Таким образом, в цианиновых красителях 1 и 2 природа первых двух переходов обусловлена скачками электрона с двух верхних делокализованных МО на солитонный уровень (НВМО).

В следующих четырех высших переходах, как видно из рис. 2, также участвует один из более низких заполненных уровней и тот же солитонный вакантный уровень. Это связано с тем, что из-за наличия разветвленной π -системы донорных концевых остатков плотность заполненных уровней вблизи энергетической щели значительно больше в катионных сопряженных системах. Орбитали ВЗМО-2 и ВЗМО-3 образованы из исходных орбиталей Φ_{loc1} и Φ_{loc2} , локализованных преимущественно в концевых группах, так что:

$$\begin{aligned} |\text{ВЗМО-2}\rangle &= 2^{-1/2}(\Phi_{\text{loc1}} - \Phi_{\text{loc2}}); \\ |\text{ВЗМО-3}\rangle &= 2^{-1/2}(\Phi_{\text{loc1}} + \Phi_{\text{loc2}}). \end{aligned}$$

То есть, рассматриваемые орбитали являются антисимметричной и симметричной комбинацией локальных МО. В отличие, например, от полиметиновых красителей с остатками 2,6-дифенилзамещенного пирилия или тиопирилия, у которых локальные МО симметричны относительно связи между концевой группой и полиметиновой цепью и имеют узел молекулярных функций на атоме углерода, связанного с основным хромофором, вследствие чего они вырождены и не чувствительны к длине хромофора [11], в цианинах 1 и 2 локальные орбитали, во-первых, не вырождены, а во-вторых, с удлинением цепи положение соответствующих локальных уровней регулярно повышается из-за взаимодействия с возрастающим числом π -уровней полиметиновой цепи. Так, расчеты (ZINDO/S с соответствующими значениями параметра OWF) дают: $\epsilon_{\text{ВЗМО-2}}/\epsilon_{\text{ВЗМО-3}} = -10.403/-10.480$ эВ (1, $n=1$); $-10.08/-10.180$ эВ (1, $n=2$); $-9.750/-9.884$ эВ (1, $n=3$); $-9.466/-9.544$ эВ (2, симметричная форма); $-9.378/-9.526$ эВ (2, несимметричная форма). Поэтому в отличие от пирилоцианинов и их гетероаналогов, у которых энергии переходов с локальных уровней на солитонный (и положение соответствующих полос) практически совпадают с энергией первого перехода и положением длинноволновой полосы соответствующей соли, у красите-

лей 1, 2, производных 7,8-дигидро-бензо[cd]фуоро[2,3-*f*]индола, полосы, связанные с локальными переходами, должны быть расщепленными и батохромно смещенными по сравнению со спектром соли 3. Расчеты (при тех же значениях параметра OWF) показывают значительное расщепление переходов $S_0 \rightarrow S_3$ и $S_0 \rightarrow S_4$, которое уменьшается у высших винилогов (см. таблицу). Исходя из расхождения рассчитанных и экспериментальных характеристик, можно предположить, что этим переходам должна отвечать наблюдаемая в спектрах полоса с двумя четкими максимумами 505 и 475 нм в карбоцианине и регулярно смещающаяся батохромно третья полоса такой же формы в ди-, три- и тетракарбоцианине. Как видно из таблицы, расчеты показывают значительное различие сил осцилляторов f_3/f_4 , поскольку первый из этих двух переходов антисимметричен, $^1A_1 \rightarrow ^2B_1$, а второй — симметричен, $^1A_1 \rightarrow ^3A_1$, и должен быть практически запрещенным. Однако из спектров, представленных на вставке рис. 1, четко видно, что интенсивность обоих максимумов близка, только в тетракарбоцианине 2 интенсивность второго максимума (550 нм) меньше, чем для более длинноволнового максимума (595 нм). Оценки расстояния между двумя максимумами анализируемой полосы (1280, 1180, 1200, 1360 см^{-1}) показывают, что оно близко к таковому для колебательного перехода, характерного для длинноволновой полосы типичных цианиновых красителей: 1200—1400 см^{-1} [1, 6]. Поэтому следует предположить, что наблюдаемые два близкорасположенных максимума принадлежат двум колебательным переходам одного и того же электронного перехода $S_0 \rightarrow S_3$, в то время как симметричный переход $S_0 \rightarrow S_4$ со значительно меньшим значением силы осциллятора f_4 просто “спрятан” под вторым колебательным максимумом третьего перехода.

Низкие значения силы осциллятора расчеты предсказывают и для следующих двух антисимметричного и симметричного переходов, соответственно, $S_0 \rightarrow S_5$ и $S_0 \rightarrow S_6$, формируемых также за счет заполненных МО и той же НВМО (см. таблицу и рис. 2). Вследствие этого оба перехода не обнаруживают себя в виде отдельных полос с четко выраженными максимумами.

В то же время полоса более интенсивная (по сравнению с полосой, соответствующей переходу $S_0 \rightarrow S_3$) и наблюдаемая при $\lambda_{\text{max}} = 358$ нм у первого винилога из серии 1, претерпевающая батохромный сдвиг при удлинении хромофора и проявляющаяся в виде плеча ($\lambda_{\text{max}} \approx 450$ нм) на длинноволновом склоне полосы с $\lambda_{\text{max}} = 425$ нм у тетракар-

боцианина 2, должна соответствовать переходу $S_0 \rightarrow S_7$, в котором, в отличие от всех шести предыдущих переходов, участвует, как можно видеть из рис. 2, следующая вакантная МО. Хотя этот переход является симметричным и поляризован перпендикулярно к полиметиновому хромофору, его сила осциллятора увеличена по сравнению с таковой у типичных индо-, тио- или хиноцианинов, поскольку в красителях 1 и 2 участвующие орбитали делокализованы в значительной мере и на атомах концевых остатков, сопряженная система которых сильно вытянута перпендикулярно полиметиновой цепи, тем самым значительно увеличивая соответствующую компоненту дипольного момента перехода $\mu_{0 \rightarrow 7}$. Рассчитанные виниленовые сдвиги — одного порядка со смещениями максимума полосы, соответствующей переходу $S_0 \rightarrow S_7$, как можно видеть при сравнении соответствующих данных в таблице. Трансформация же полосы при удлинении хромофора в винилогическом ряду красителей 1, 2 обусловлена, по-видимому, наличием последующих высших переходов, силы осцилляторов которых, как показывают расчеты, сравнимы со значением f_7 . Однако детальный анализ этих переходов затруднителен.

Таким образом, анализ спектральных данных и результатов квантово-химического расчета позволил идентифицировать природу электронных переходов в винилогической серии цианинов 1, 2, производных 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индола и показать, что в первых двух переходах, а также в переходе $S_0 \rightarrow S_7$ участвуют, в основном, делокализованные МО, в то время как в переходах $S_0 \rightarrow S_3$ и $S_0 \rightarrow S_4$ основную роль играют орбитали, локализованные преимущественно в концевых остатках, вследствие чего соответствующие переходы сопровождаются переносом электронной плотности с гетероостатков на полиметиновую цепь, в отличие от переходов между делокализованными МО, когда электронная плотность переносится на соседние атомы.

Спектр ЯМР ^1H красителя 2 записан на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$ с внутренним стандартом ТМС, электронные спектры поглощения — на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в концентрации $c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

5-Бутил-4-(3-{3-[3-(5-бутил-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)-проп-1-енил]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден}-проп-1-енил)-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолий-5-тетрафторборат (2). В атмосфере аргона раствор 0.73 г (2 ммоль) соли 3, 0.38 г (1

ммоль) *N*-фенил(2-{3-[2-анилиноэтилен]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден}этилиден)аммоний хлорида [12] в 5 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.28 мл (2 ммоль) триэтиламина перемешивали при 25 °С 1 ч, фильтровали, осаждали 80 мл сухого диэтилового эфира. Чистый краситель получали хроматографированием на колонке с силикагелем (Silicagel Merck 100), элюент — дихлорметан. Выход 0.3 г, 37 %. $T_{\text{пл}} > 250$ °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 0.94 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.06–1.14 (м, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.35–1.45 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.51 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, 2CH_3), 1.65–1.73 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.50–2.58 (м, 2H, CH_2), 2.87–2.95 (м, 4H, 2CH_2), 3.41–3.47 (м, 2H, CH_2), 4.00–4.10 (м, 4H, 2NCH_2), 5.15–5.20 (м, 2H, CH), 6.56–6.69 (м, 4H, $\text{CH}_\alpha + \text{CH}_\gamma$, $\text{CH}_\gamma + \text{CH}_\gamma$), 7.23 (с, 2H, ArH), 7.75 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, ArH), 7.86–7.98 (м, 7H, $\text{CH}_\beta + \text{CH}_\beta$, ArH), 8.25–8.30 (м, 2H, ArH). λ_{max} нм, ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/моль·см), дихлорметан: 1073 (9.35), 1232 (22.94); ацетонитрил: 1059 (7.49), 1194 (8.93).

Найдено, %: С 74.75, Н 7.00, N 3.51. $\text{C}_{50}\text{H}_{55}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.81, Н 6.91, N 3.49.

РЕЗЮМЕ. Досліджено спектральні властивості і природу електронних переходів у ціанінових барвниках похідних 7,8-дигідробензо[cd]фуоро[2,3-f]індолу. Показано, що дані барвники мають рекордно глибоке забарвлення порівняно з барвниками на основі інших азотовмісних гетероциклів. Квантово-хімічні розрахунки дозволили ідентифікувати природу електронних переходів у вінілогічному ряді нових барвників.

SUMMARY. Spectral characteristics and the nature of electron transition in cyanine dyes, derivatives of 7,8-dihydrobenzo[cd]furo[2,3-f]indole have been studied. It was shown, that dyes, derivatives of this new heterocyclic system, are of record-deep colour as compared with those based on other nitrogenated heterocycles. Quantum chemical calculations allowed to identify the nature of electron transitions in vinylogous series of new dyes.

1. Mishra A. // Chem. Rev. -2000. -**100**. -P. 1973—2011.
2. Meyers F., Marder S.R., Perry J.W. / Ed. L.V. Interrante, M.J. Hampden-Smith. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH. Inc., 1998. -P. 207—268.
3. Negres R., Przhonska O.V., Hagan D.J. et al. // J. on selected topics in Quantum Electronics. -2001. -№ 7. -P. 849—863.
4. Михайленко Ф.А., Василенко Н.П., Качковский А.Д., Рожинский Ю.И. // Журн. орган. химии. -1982. -**18**, № 2. -С. 425—441.
5. Давиденко И.Г., Сломинский Ю.Л., Качковский А.Д., Толмачев А.И. // Укр. хим. журн. -2008. -№ 4. -С. 105—113.

6. Качковский А.Д. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 8. -С. 715—734.
7. Качковский А.Д. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**. -С. 133—154.
8. Tolbert L.M. // Acc. Chem. Res. -1992. -**25**. -Р. 561—568.
9. Lepkovich R.S., Przhonska O.V., Hales J.M. et al. // Chem. Phys. -2004. -**305**. -Р. 259—270.
10. Kachkovski A.D., Tolmachev A.I., Slominskii Yu.L. et al. // Dyes and Pigments. -2005. -**64**. -Р. 207—216.
11. Kachkovski A.D., Kudanova M.A., Derevyanko N.A., Tolmachev A.I. // Ibid. -1991. -**16**. -Р. 137—148.
12. Сломинский Ю.Л., Смирнова А.Л., Кудинова М.А. и др. // Укр. хим. журн. -1978. -**44**, № 8. -С. 838—840.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 21.09.2007

УДК 547.541:544.421.032.76

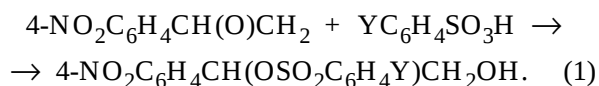
И.В. Шпанько, И.В. Садовая

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ 4-НИТРОФЕНИЛОКСИРАНА С АРЕНСУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В СМЕСИ ДИОКСАНА И ДИГЛИМА

Изучена кинетика реакций 4-нитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами $YC_6H_4SO_3H$ ($Y = 4-OCH_3, 4-CH_3, H, 4-Cl, 3-NO_2$) в смеси диоксана и диглима (1:1 по объему) при 265, 287, 303 К. Проведен перекрестный корреляционный анализ результатов кинетических данных. Показано, что совместные эффекты структуры и температуры в перекрестной реакционной серии являются неаддитивными. Определены изопараметрические точки по параметрам варьируемых факторов и предложена их механистическая интерпретация.

Разнообразие реакций раскрытия оксиранового цикла, их уникальные синтетические возможности, особенности механизмов, все это привлекает к ним внимание исследователей на протяжении многих десятилетий (см., например, обзоры [1—3] и цитируемую там литературу). Актуальной задачей химии оксиранов является установление количественных закономерностей раскрытия оксиранового цикла под воздействием различных перекрестно варьируемых факторов (структура, среда, температура и т.д.). В данном аспекте эти процессы все еще мало исследованы. Удобными для изучения совместных эффектов структуры и температуры являются реакции арилоксиранов с органическими кислотами разной природы [4—6].

В настоящей работе изучено взаимное влияние температуры и структуры аренсульфоновых кислот ($Y = 4-OCH_3, 4-CH_3, H, 4-Cl, 3-NO_2$) на скорость их взаимодействия с 4-нитрофенилоксираном (реакции (1)) в смеси диоксана с диглимом (1:1 по объему), проведен перекрестный корреляционный анализ результатов многофакторного кинетического эксперимента, обсужден механизм процесса.



В указанном смешанном растворителе ско-

рость реакций (1) оказалась удобной для измерения в температурном интервале 265—303 К. Как было установлено ранее [4—6], продуктами реакций арилоксиранов с кислотными реагентами являются первичные спирты. Для измерения скорости процесса взаимодействие между реагентами прерывали добавлением в кинетическую пробу раствора НВг в ледяной уксусной кислоте. По истечении 45 мин не вступившее в реакцию с оксираном избыточное количество НВг определяли потенциометрическим титрованием водным раствором $AgNO_3$. Кинетику реакций (1) изучали при более чем десятикратном избытке аренсульфоновых кислот (HA) относительно начальной концентрации оксиранового субстрата (S): $[HA]_0 \gg [S]_0 = (1-6) \cdot 10^{-3}$. Во всех случаях при фиксированных концентрациях $[HA]_0$ наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка (k_1, c^{-1}) сохраняли постоянство по ходу процесса (погрешность их определения не превышала 5 %) и не изменялись при варьировании $[S]_0$, то есть выполнялся первый порядок по оксирану. Вместе с тем между k_1 и $[HA]_0^2$ соблюдались линейные зависимости ($r \geq 0.996$) с экстраполяцией на начало координат, что указывает на второй порядок относительно HA . Итак, исследуемый процесс имеет общий третий порядок и его скорость описывается уравнением:

$$-d[S]/dt = k_1[S] = k_3[S][HA]_0^2. \quad (2)$$

Константы скорости третьего порядка k_3 , рассчитанные из зависимости $k_1 = k_3[HA]_0^2$, приведены для всех исследованных реакций в табл. 1. Они возрастают с повышением температуры, а также с ослаблением электронодонорных и усилением электроноакцепторных свойств заместителей Y. Вычис-

Т а б л и ц а 1

Константы скорости $k_3 \cdot 10^2$ (л²·моль⁻²·с⁻¹) реакций 4-нитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами (YC₆H₄SO₃H) в смеси диоксана с диглимом (1:1 по объему) при разных температурах

Y (σ _Y)	265 K	287 K	303 K
4-OCH ₃ (-0.27)	0.112 ± 0.003	0.744 ± 0.006	1.99 ± 0.04
4-CH ₃ (-0.17)	0.140 ± 0.003	1.00 ± 0.02	2.8 ± 0.2
H (0)	0.23 ± 0.03	1.62 ± 0.01	5.5 ± 0.2
4-Cl (0.23)	0.38 ± 0.02	2.5 ± 0.2	10.4 ± 0.2
3-NO ₂ (0.71)	0.84 ± 0.02	8.8 ± 0.2	32.1 ± 0.1

ленные по уравнению Гаммета реакционные константы $\rho_Y(r)$ для частных реакционных серий при 265, 287 и 303 K соответственно равны 0.89 ± 0.07 (0.993), 1.08 ± 0.03 (0.998), 1.22 ± 0.08 (0.994). Обращает на себя внимание увеличение ρ_Y с повышением температуры, что указывает на проявление неаддитивного характера совместных эффектов заместителей Y и температуры в перекрестной реакционной серии (1). Между ρ_Y и обратным значением температуры (T , K) выполняется линейная зависимость: $\rho_Y = (3.5 \pm 0.1) + (-0.69 \pm 0.03) \cdot 1000/T$, $S_0 = 0.0096$, $r = 0.999$, угловой наклон которой соответствует коэффициенту перекрестного взаимодействия указанных факторов.

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов уравнения (3) и активационных параметров реакций 4-нитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами (YC₆H₄SO₃H) в смеси диоксана с диглимом (1:1 по объему)

Y	A	-B _T	S ₀	ΔH [#] , кДж/моль	-ΔS, Дж/моль·К	ΔG _{287°} , кДж/моль
4-OCH ₃	4.2 ± 0.4	2.5 ± 0.1	0.042	48	117	82
4-CH ₃	4.8 ± 0.5	2.6 ± 0.1	0.045	50	106	81
H	5.45 ± 0.02	2.78 ± 0.01	0.002	53	93	80
4-Cl	6.3 ± 0.7	2.9 ± 0.2	0.067	56	77	78
3-NO ₂	7.7 ± 0.4	3.2 ± 0.2	0.044	61	50	75

Влияние температуры на скорость реакций (1) оценивали с помощью уравнения Эйринга:

$$\lg(k_3/T) = A + B_T(1000/T), \quad (3)$$

где $A = \lg(k_B/h) + \Delta S^\# / 2.3R$, $B_T = -\Delta H^\# / 2.3R$ (k_B — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, R — газовая константа). В табл. 2 приведены значения параметров уравнения (3) для всех реакций Y-замещенных аренсульфонокислот, а также рассчитанные с использованием этих параметров величины энтальпии ($\Delta H^\#$), энтропии ($\Delta S^\#$) и свободной энергии ($\Delta G_{287}^\#$) активации. Значения B_T для частных реакционных серий линейно связаны с константами σ_Y закрепленных заместителей Y: $B_T = (-2.73 \pm 0.02) + (-0.70 \pm 0.05)\sigma_Y$, $S_0 = 0.041$, $r = 0.992$, что еще раз подтверждает неаддитивность эффектов перекрестно варьируемых факторов. Наклон этой зависимости совпадает с приведенным выше коэффициентом перекрестного взаимодействия.

Таким образом, для количественного учета совместного влияния заместителей Y в аренсульфоновых кислотах и температуры на скорость реакций (1) следует использовать уравнение перекрестной корреляции:

$$\lg k_3 = \lg k_3^{CT} + \rho_Y^{CT}\sigma_Y + B_T^{CT}(1/T) + q_{YT}\sigma_Y(1/T), \quad (4)$$

где k_3^{CT} — константа скорости в стандартных условиях ($\sigma_Y = 0$, $1/T = 0$), ρ_Y^{CT} и B_T^{CT} — параметры стандартных реакций (соответственно $1/T = 0$ и $\sigma_Y = 0$), q_{YT} — коэффициент перекрестного взаимодействия.

При расчете параметров уравнения (4) по программе мультилинейного регрессионного анализа (доверительный уровень 95 %) получен следующий результат:

$$\begin{aligned} \lg k_3 = & (8.2 \pm 0.2) + (3.5 \pm 0.6)\sigma_Y + \\ & + (-2.87 \pm 0.06) \cdot 1000/T + (-0.7 \pm 0.2)\sigma_Y \cdot 1000/T, \quad (5) \\ S_0 = & 0.045; \quad R = 0.997; \quad F = 1169, \quad n = 15. \end{aligned}$$

Благодаря статистически значимому коэффициенту перекрестного взаимодействия ($q_{YT} = -0.7 \pm 0.2$) регрессия (5) относится к изопараметрической. Ее атрибутами являются изопараметрические точки (ИПТ) по константе заместителя $\sigma_Y^{ИП} = -B_T^{CT}/q_{YT} = -4.1$ и по температуре $T^{ИП} = (-q_{YT}/\rho_Y^{CT}) \cdot 10^3 = 200$ K, а также константа скорости в этих точках ($\lg k_3^{ИП} = \lg k_3^{CT} - \rho_Y^{CT}B_T^{CT}/q_{YT} = -6.15$, $k_3^{ИП} = 7.07 \cdot 10^{-7}$ л²·моль⁻²·с⁻¹).

При изопараметрической (изокинетической) температуре $T^{\text{ИП}} = 200$ К на скорость процесса не будут оказывать влияние заместители Y в аренсульфоновых кислотах ($\rho_Y = 0$), а в ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ скорость не должна зависеть от температуры.

В терминах активационных параметров смысл изопараметрических точек в перекрестной реакционной серии (1) можно понять с помощью регрессии (6), которая учитывает совместное влияние заместителей Y и температуры на свободную энергию активации $\Delta G^\ddagger$:

$$\Delta G^\ddagger = (52 \pm 2) + (11 \pm 5)\sigma_Y + (0.097 \pm 0.006)T + (-0.06 \pm 0.02)T\sigma_Y, \quad (6)$$

$$S_0 = 0.378; R = 0.985; F = 246; n = 15;$$

$$T^{\text{ИП}} = 183 \text{ К}; \sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.62;$$

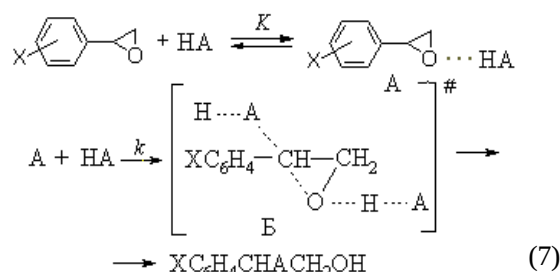
$$\Delta G^{\ddagger \text{ИП}} = 70 \text{ кДж/моль.}$$

При изокинетической температуре $T^{\text{ИП}} = 183$ К, которая незначительно отличается от приведенной выше (200 К), свободная энергия активации $\Delta G^{\ddagger \text{ИП}}$ не зависит от заместителей Y вследствие компенсации в изменении ее энтальпийной ($\Delta H^\ddagger$) и энтропийной ($T\Delta S^\ddagger$) составляющих (компенсационный эффект $\delta_Y \Delta H^\ddagger = T^{\text{ИП}} \delta_Y \Delta S^\ddagger$), вследствие чего $\delta_Y \Delta G^{\ddagger \text{ИП}} = \delta_Y \Delta H^\ddagger - T^{\text{ИП}} \delta_Y \Delta S^\ddagger = 0$ и $\rho_Y = 0$. В ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.62 \Delta G^{\ddagger \text{ИП}}$ не зависит от температуры, что возможно, если $\Delta S^\ddagger = 0$ и тогда свободная энергия активации будет определяться исключительно энтальпийным членом ($\Delta G^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta H^\ddagger = 70$ кДж/моль.). На возможность такой ситуации указывает рассчитанное по данным табл. 2 уравнение: $\Delta S^\ddagger = (-95 \pm 1) + (67 \pm 4)\sigma_Y$, $r = 0.994$, $S_0 = 3.28$, из которого следует, что $\Delta S^\ddagger = 0$, если $\sigma_Y = 1.42$. Наконец, если разделить левую и правую части регрессии (6) на T , тогда можно рассчитать ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.7$, близкую по величине приведенной выше $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$, в которой отношение $\Delta G^{\ddagger \text{ИП}}/T$ не зависит от температуры ($\Delta G^{\ddagger \text{ИП}}/T = -\Delta S^\ddagger = \text{const}$). В этой ИПТ $\Delta H^\ddagger = 0$, что вытекает также из уравнения $\Delta H^\ddagger = (52.3 \pm 0.4) + (13 \pm 1)\sigma_Y$, $S_0 = -0.797$, $r = 0.991$ (при $\sigma_Y = -4.0 \Delta H^\ddagger = 0$).

Итак, проведенный перекрестный корреляционный анализ показывает, что реакции (1) характеризуются двумя ИПТ по константе заместителя Y в аренсульфоновых кислотах: в одной ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ (-4.7), соответствующей минимуму реакционной способности, $\Delta H^\ddagger = 0$, а в другой ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.42$ (1.62), соответствующей максимуму реакционной способности, $\Delta S^\ddagger = 0$. Однако обе эти ИПТ,

а также ИПТ по температуре $T^{\text{ИП}} = 200$ (183) К выходят далеко за пределы экспериментальной достижимости.

На основании совокупности полученных результатов можно предположить следующий механизм процесса:



Он согласуется с общим третьим порядком реакций (1), первым по оксирановому субстрату ($X = 4\text{-NO}_2$) и вторым по кислотному реагенту HA, и предусматривает образование на первой равновесной стадии комплекса A с H-связью. На второй, определяющей скорость, стадии активированный субстрат подвергается нуклеофильной атаке второй молекулой кислоты по α -атому углерода оксиранового цикла, занимающему бензильное положение, с образованием тримолекулярного переходного состояния (ПС) Б. Эта стадия реализуется по механизму согласованного нуклеофильного замещения $A_N D_N$ с электрофильным содействием разрыву связи C–O.

Согласно схеме (7) $k_3 = K \cdot k$, из чего следует, что параметр чувствительности ρ_Y к эффектам заместителей Y из-за стадийности процесса является сложной величиной, $\rho_Y = \rho_1 + \rho_2$, причем $\rho_1 > 0$ на первой стадии, а знак и величина $\rho_2 = \rho_{A-C} + \rho_{O-H}$ на второй стадии определяется соотношением величин $\rho_{A-C} < 0$ и $\rho_{O-H} > 0$ при образовании соответственно связей A–C и O–H в ПС Б. Тот факт, что во всех частных реакционных сериях эффективная величина $\rho_Y > 0$ (см. выше), указывает на преобладание электрофильных свойств кислотного реагента HA на обеих стадиях формирования связи O–H над его нуклеофильными свойствами на второй стадии при образовании связи A–C: $\rho_1 + \rho_{O-H} > |\rho_{A-C}|$.

Со снижением температуры параметр ρ_1 должен увеличиваться вследствие укрепления H-связи в комплексе A. Наблюдаемое при этом уменьшение эффективной величины ρ_Y указывает на более значительное увеличение абсолютного значения ее отрицательной составной части ρ_{A-C} . При изопараметрической температуре $T^{\text{ИП}} = 182$ (200) К $\rho_Y = 0$, что возможно, если $\rho_1 + \rho_{O-H} = |\rho_{A-C}|$. Таким

образом, мы приходим к выводу, что взаимодействие эффектов заместителей Y и температуры в исследованных реакциях осуществляется на стадии раскрытия оксиранового цикла.

С этим же выводом согласуется изменение активационных параметров $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ при варьировании заместителей Y. В соответствии с представленными на схеме (7) стадиями процесса и их механистическими аспектами можно прийти к заключению, что $\Delta H^\ddagger = \Delta H_1^\ddagger + \Delta H_2^\ddagger$, причем $\Delta H_1^\ddagger < 0$ [7], $\Delta H_2^\ddagger > 0$ [8], и $\Delta S^\ddagger = \Delta S_1^\ddagger + \Delta S_2^\ddagger$ ($\Delta S_1^\ddagger < 0$ [7], а знак $\Delta S_2^\ddagger$ зависит от характера ПС комплекса Б, о чем речь пойдет ниже). Переход от электроноакцепторных заместителей Y к электронодонорным вызовет ослабление Н-связи в комплексе А и повлечет за собой уменьшение абсолютного значения $|\Delta H_1^\ddagger|$, в результате чего следует ожидать увеличения эффективной энтальпии активации $\Delta H^\ddagger$, что противоречит данным табл. 2. В итоге мы приходим к выводу, что в реакционной серии (1) решающее влияние заместителей Y на величину $\Delta H^\ddagger$, а значит и на характер совместных эффектов структуры и температуры, осуществляется на стадии формирования ПС Б, а именно за счет интенсивного уменьшения $\Delta H_2^\ddagger$ из-за усиления нуклеофильности НА электронодонорными заместителями Y. В ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ (-4.7), которая соответствует чрезвычайно слабой аренсульфоновой кислоте, Н-связь в комплексе А настолько ослабится, что отрицательное значение $\Delta H_1^\ddagger$ по абсолютной величине может сравняться с $\Delta H_2^\ddagger$ ($|\Delta H_1^\ddagger| = \Delta H_2^\ddagger$) и в итоге $\Delta H^\ddagger = 0$ (скорость процесса окажется не зависимой от температуры).

В ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.42$ (1.62), которой соответствует сильная аренсульфоновая кислота, имеет место эффективное протонирование оксирана, так что $\Delta S_1^\ddagger$ на первой стадии образования Н-комплекса А будет иметь большое отрицательное значение. Что же касается энтропии активации $\Delta S_2^\ddagger$ на второй стадии, то ее величина зависит от характера ПС комплекса Б, а именно от соотношения образования в нем связей А-С ($\Delta S_{\text{А-С}}^\ddagger < 0$) и О-Н ($\Delta S_{\text{О-Н}}^\ddagger < 0$), а также от разрыва связи С-О ($\Delta S_{\text{С-О}}^\ddagger > 0$): $\Delta S_2^\ddagger = \Delta S_{\text{А-С}}^\ddagger + \Delta S_{\text{О-Н}}^\ddagger + \Delta S_{\text{С-О}}^\ddagger$. Следует ожидать, что в случае сильной кислоты НА $\Delta S_{\text{О-Н}}^\ddagger \approx 0$ вследствие незначительного изменения порядка связи О-Н в ПС Б по сравнению с комплексом А. Кроме того, из-за низкой нуклеофильности такой НА в свою очередь усилится S_N1 -характер ПС Б и может оказаться, что $\Delta S_{\text{С-О}}^\ddagger > |\Delta S_{\text{А-С}}^\ddagger|$ и, следовательно, $\Delta S_2^\ddagger > 0$. Не исключено, что в итоге

эффективная энтропия активации может приобрести нулевое значение ($\Delta S^\ddagger = 0$) в рассматриваемой ИПТ, если окажется, что $\Delta S_2^\ddagger = |\Delta S_1^\ddagger|$.

Напротив, в ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ (-4.7) чрезвычайно сильный электронодонорный заместитель Y сведет к минимуму Н-связь в комплексе А ($\Delta S_1^\ddagger = 0$) и ослабит диссоциативный характер ПС Б через усиление нуклеофильности НА. Вследствие этого $|\Delta S_{\text{А-С}}^\ddagger| + |\Delta S_{\text{О-Н}}^\ddagger| > \Delta S_{\text{С-О}}^\ddagger$ и $\Delta S_2^\ddagger < 0$, что в конце концов приведет к значительному уменьшению эффективной энтропии активации в данной ИПТ ($\Delta S^\ddagger = -370$ (-410) Дж/моль·К). В этом случае $\Delta H^\ddagger = 0$ и только энтропийная составляющая свободной энергии активации будет определять скорость процесса.

Таким образом, в перекрестной реакционной серии (1) при варьировании заместителей Y в интервале между двумя ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.42$ (1.62) и $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ (-4.7) должна произойти инверсия знака энтропии активации $\Delta S_2^\ddagger$ лимитирующей скорости стадии вследствие существенного изменения диссоциативного характера ПС Б (переход от более диссоциативного, S_N1 -подобного ПС в первой ИПТ, где $\Delta S_2^\ddagger > 0$, к менее диссоциативному во второй ИПТ, где $\Delta S_2^\ddagger < 0$).

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакцій 4-нітрофеніл-оксирану з аренсульфоновими кислотами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{Y} = 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-Cl}, 3\text{-NO}_2$) у суміші діоксану та дигліму (1:1 за об'ємом) при 265, 287, 303 К. Проведено перехресний кореляційний аналіз кінетичних результатів. Показано, що сумісні ефекти структури і температури у перехресній реакційній серії є неадитивними. Визначено ізопараметричні точки відносно параметрів варіюваних факторів та запропоновано їх механістичну інтерпретацію.

SUMMARY. The kinetics of reactions between 4-nitrophenyloxirane and arenesulfonic acids $\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{Y} = 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-Cl}, 3\text{-NO}_2$) in dioxane and diglyme mixture (1:1, v:v) at 265, 287, 303 K have been studied. Cross-correlation analysis of kinetic data was conducted. It was found, that combined effects of structures and temperatures are nonadditive. The isoparametric points with respect to the parameters of varied factors were evaluated and their mechanistic interpretation was proposed.

1. Касьян Л.И., Касьян А.О., Оковитый С.И. // Журн. орган. химии. -2006. -**42**, вып. 3. -С. 327—354.
2. Саломатина О.В., Яровая О.И., Бархаш В.А. // Там же. -2005. -**41**, вып. 2. -С. 167—197.
3. Касьян Л.И., Оковитый С.И., Касьян А.О. // Там же. -2004. -**40**, вып. 1. -С. 11—42.
4. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Укр. хим. журн.

- 2005. -71, № 3. -С. 60—63.
 5. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Там же. -2003. -69, № 6. -С. 111—115.
 6. Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V., Kitaigorodskii A.M. // Mendeleev Commun. -2001. -№ 2. -Р. 83— 84.

7. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. -Л: Химия, 1979.
 8. Власов В.М. // Успехи химии. -2006. -75, № 9. -С. 851—883.

Донецкий национальный университет

Поступила 22.05.2007

УДК 547.466.7'426.2'39'054.4:544.433.21

С.В. Чепышев, Ю.Н. Чепышева, И.В. Чорный, А.В. Просяник

ЗАМЕЩЕНИЕ АМИНОГРУППЫ В ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ *N*-НУКЛЕОФИЛАМИ

Винильное замещение *N*-нуклеофилами аминогруппы в производных аминифумаровой кислоты в условиях основного катализа невозможно — в зависимости от условий реакции наблюдается лишь моно- или бис-амидирование сложноэфирных групп. В условиях кислотного катализа аминифумарат в реакции с гидрохлоридами ариламинов образует ариламинофумараты, с гидрохлоридами бензилоксиамина и гидроксиламина — *E-N*-производные иминосукцината, с гидрохлоридом фенилгидразина — 2-фенилгидразиносукцинат и 1-фенил-3-карбометоксипиразолин-5-он, а с гидрохлоридом тиосемикарбазида — смесь изомеров тиосемикарбазона 2-оксосукцината.

Производные аминифумаровой кислоты являются эффективными регуляторами роста растений [1, 2], используются в синтезе гербицидов [3, 4], антималярийных агентов [5, 6].

Ранее сообщалось, что при взаимодействии производных метоксималеиновой и метоксифумаровой кислот с аммиаком или первичными алифатическими аминами осуществляется нуклеофильное винильное замещение ($S_N\text{vin}$) метоксигруппы на амино- [7] или алкиламиногруппу [8, 9]. Аналогичное замещение наблюдается в реакции *n*-хлорофеноксифумарата с *n*-анизидином [10]. Также известно, что замещение $S_N\text{vin}$ в енаминах происходит при кислотном или основном катализе: диметиламиногруппа замещается на алкил- или ариламиногруппу в реакции 1,4-бис(диметиламино)-1,3-бутадиена с алкил- или ариламином в присутствии каталитических количеств соляной и/или уксусной кислоты [11], а 1-нитро-2-диметиламинопропилен — с аммиаком и алкиламинами (без кислоты) или с арил- аминами в присутствии эквимольного количества *n*-толуолсульфокислоты [12].

С целью синтеза новых производных аминифумаровой кислоты нами изучены реакции $S_N\text{vin}$ аминогруппы в диметиловом эфире аминифумаровой кислоты I а с различными *N*-нуклеофилами.

Ранее [13] было показано, что взаи-

модействие диалкиловых эфиров аминифумаровой кислоты с аммиаком или первичными алифатическими аминами в абсолютном метаноле приводит исключительно к моноаминам Z-2-амино-3-алкоксикарбонил-акриловой кислоты. Нами установлено, что реакция аминифумарата I а с двукратным мольным избытком первичных алифатических аминов в абсолютном метаноле в присутствии каталитических количеств метилата натрия приводит к ранее неизвестным бисаминам 2-аминофумаровой кислоты II а–д (табл. 1, 2, схема 1).

Аналогично из бензиламида Z-2-амино-3-метоксикарбонил-акриловой кислоты и эквимольного количества бензиламина получен бисбензиламид II б. В этих условиях амидирование β-метоксикарбонильной группы, дезактивированной за счет эффективного сопряжения с аминогруппой, объясняется увеличением нуклеофильности аминов в присутствии метилат-аниона в результате равновесного об-

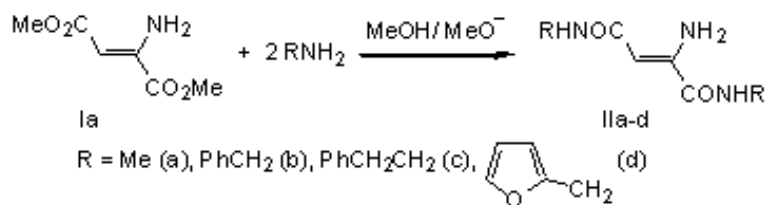


Схема 1.

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики соединений II a–d, III b–e, V a–d, VI

Соединение	ЯМР ^1H спектр: растворитель, δ , м.д., 3J , Гц (ИК-спектр: ν , см^{-1})
II a	DMSO- D_6 : 2.59 (3H, д, $J=4.5$, NHCH_3), 2.66 (3H, д, $J=4.5$, NHCH_3), 4.98 (1H, с, CH), 6.93 (2H, $c_{\text{уш}}$, NH_2), 7.38 (1H, $c_{\text{уш}}$, NH), 8.22 (1H, $c_{\text{уш}}$, NH); 1550 (NH) $_{\text{амид II}}$, 1600 (C=C), 1645 (C=O) $_{\text{амид I}}$, 3250–3480 (NH) a
II b	DMSO- D_6 : 4.29 (2H, д, $J=6.3$, CH_2), 4.35 (2H, д, $J=6.3$, CH_2), 5.15 (1H, с, CH), 7.02 (2H, $c_{\text{уш}}$, NH_2), 7.16–7.40 (10H, м, 2Ph), 8.02 (1H, $\tau_{\text{уш}}$, $J=6.3$, NH), 8.82 (1H, $\tau_{\text{уш}}$, $J=6.3$, NH); 1550 (NH) $_{\text{амид II}}$, 1615 (C=C), 1660 (C=O) $_{\text{амид I}}$, 3200–3460 (NH) a
II c	DMSO- D_6 : 2.72 (2H, т, $J=7.8$, PhCH_2), 2.75 (2H, т, $J=7.8$, PhCH_2), 3.31 (2H, д.т., $J=7.8$ и 6.2, CH_2NH), 3.37 (2H, д.т., $J=7.8$ и 6.2, CH_2NH), 4.99 (1H, с, CH), 6.87 (2H, $c_{\text{уш}}$, NH_2), 7.10–7.35 (10H, м, 2Ph), 7.44 (1H, $\tau_{\text{уш}}$, $J=6.2$, NH), 8.26 (1H, $\tau_{\text{уш}}$, $J=6.2$, NH); 1540 (NH) $_{\text{амид II}}$, 1595 (C=C), 1630 (C=O) $_{\text{амид I}}$, 3250–3450 (NH) a
II d	DMSO- D_6 : 4.25 (2H, д, $J=5.8$, CH_2), 4.34 (2H, д, $J=5.8$, CH_2), 5.08 (1H, с, CH), 6.16 (1H, д.д., $J=3.4$ и 0.7, H_{C_2}), 6.22 (1H, д.д., $J=3.4$ и 1.8, H_{C_3}), 6.29–6.38 (2H, м, $2\text{H}_{\text{C}_2\text{C}_3}$), 6.93 (2H, $c_{\text{уш}}$, NH_2), 7.45 (1H, д.д., $J=1.8$ и 0.7, H_{C_4}), 7.48 (1H, д.д., $J=1.5$ и 0.6, H_{C_4}), 7.85 (1H, $\tau_{\text{уш}}$, $J=5.8$, NH), 8.66 (1H, $\tau_{\text{уш}}$, $J=5.8$, NH); 1535 (NH) $_{\text{амид II}}$, 1600 (C=C), 1640 (C=O) $_{\text{амид I}}$, 3250–3400 (NH) a
III b	CDCl_3 : 3.64 (3H, с, OCH_3), 3.70 (3H, с, OCH_3), 5.38 (1H, с, CH), 6.83–7.28 (5H, м, Ph), 9.67 (1H, $c_{\text{уш}}$, NH)
III c	CDCl_3 : 2.30 (3H, с, CH_3), 3.69 (3H, с, OCH_3), 3.73 (3H, с, OCH_3), 5.33 (1H, с, CH), 6.82 (2H, д, $J=8.4$, Ar), 7.06 (2H, д, $J=8.4$, Ar), 9.62 (1H, $c_{\text{уш}}$, NH)
III d	DMSO- D_6 : 3.66 (3H, с, OCH_3), 4.97 (1H, с, CH), 6.98–7.34 (5H, м, Ph), 7.63 (1H, $c_{\text{уш}}$, CONH), 8.04 (1H, $c_{\text{уш}}$, CONH), 9.72 (1H, $c_{\text{уш}}$, NH); 1540 (NH) $_{\text{амид II}}$, 1605 (C=C), 1635 (C=O) $_{\text{амид I}}$, 3250–3430 (NH) a
III e	DMSO- D_6 : 4.31 (2H, д, $J=6.3$, CH_2), 4.33 (2H, д, $J=6.3$, CH_2), 5.22 (1H, с, CH), 6.76–7.46 (15H, м, 3Ph), 8.49 (1H, $\tau_{\text{уш}}$, $J=6.3$, CH_2NH), 9.13 (1H, $\tau_{\text{уш}}$, $J=6.3$, CH_2NH), 10.52 (1H, $c_{\text{уш}}$, NH); 1540 (NH) $_{\text{амид II}}$, 1605 (C=C), 1630 (C=O) $_{\text{амид I}}$, 3200–3400 (NH) a
V a	CDCl_3 : 3.64 (3H, с, OCH_3), 3.67 (2H, с, CH_2), 3.89 (3H, с, OCH_3), 5.34 (2H, с, OCH_2), 7.32–7.42 (5H, м, Ph); 933 (N–O), 1615 (C=C) $_{\text{валент. аром}}$, 1735 (C=O) $^a, b$
V b	CDCl_3 : 3.71 (2H, с, CH_2), 3.72 (3H, с, OCH_3), 3.89 (3H, с, OCH_3), 10.05 (1H, $c_{\text{уш}}$, OH); 945 (N–O), 1650 (C=N), 1735 (C=O), 3200–3400 (OH) $_{\text{внутримол}}$, 3570 (OH) $_{\text{межмол}}^a, c$
V c	DMSO- D_6 : 3.64 (3H, с, OCH_3), 3.73 (5H, с, $\text{CH}_2 + \text{OCH}_3$), 6.85–7.41 (5H, м, Ph), 10.33 (1H, $c_{\text{уш}}$, NH)
V d	DMSO- D_6 : 3.54 (0.8H, с, 0.4CH_2), 3.63 (1.8H, с, 0.6OCH_3), 3.65 (1.3H, с, 0.4OCH_3), 3.74 (1.9H, с, 0.6OCH_3), 3.78 (1.3H, с, 0.4OCH_3), 3.83 (1.2H, с, 0.6CH_2), 7.78 (0.6H, $c_{\text{уш}}$, $0.6\text{C}(=\text{S})\text{NH}$), 8.44 (0.3H, $c_{\text{уш}}$, $0.3\text{C}(=\text{S})\text{NH}$), 8.79 (0.6H, $c_{\text{уш}}$, $0.6\text{C}(=\text{S})\text{NH}$), 8.96 (0.3H, $c_{\text{уш}}$, $0.3\text{C}(=\text{S})\text{NH}$), 11.27 (0.6H, $c_{\text{уш}}$, 0.6NH), 11.82 (0.3H, $c_{\text{уш}}$, 0.3NH) d ; 1100, 1130, 1160, 1190, 1230 (C=S) $_{\text{амид I}}$, 1310 (C–N) $_{\text{амид III}}$, 1470, 1510 (C(=S)N) $_{\text{амид II}}$, 1590 (C–N), 1695 (C=N), 1725 (C=O), 3290, 3330, 3470 (NH) a
VI	DMSO- D_6 : 3.81 (3H, с, OCH_3), 5.94 (1H, с, CH), 7.28–7.84 (5H, м, Ph), 12.06 (1H, $c_{\text{уш}}$, NH)

a См. [14, 15]; b в тонкой пленке; c 1.7 %-й раствор в CHCl_3 , кювета из KBr, $d=0.13$ мм; d в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ интенсивность сигналов NH уменьшается приблизительно в 5.4 раза вследствие протонного обмена.

разования более нуклеофильных алкиламидных анионов.

Аминофумарат I a инертен в реакции с анилином при мольном соотношении реагентов 1:1 или 1:3 (метанол, 14 сут при 20 °C или кипячение в течение 5 ч, нагревание без растворителя при 100

°C в течение 5 ч). Таким образом, при взаимодействии аминофумарата I a с алкиламинами или анилином в условиях основного катализа не происходит нуклеофильное замещение аминогруппы.

Аминофумарат I a инертен в реакции с анилином и при кислотном катализе слабыми кисло-

Характеристики соединений II a–d, III b–e, V a–d, VI

Соединение	Найдено <i>N</i> , %	Брутто-формула	Вычислено <i>N</i> , %	$T_{пл}^{\circ}C$ (т.тип., $^{\circ}C/мм$ рт.ст.; n_D^{t})	Выход, %
II a	26.78	$C_6H_{11}N_3O_2$	26.74	137–140 (разл.)	68
II b	13.64	$C_{18}H_{19}N_3O_2$	13.58	156–157	73
II c	12.30	$C_{20}H_{23}N_3O_2$	12.45	163–165	67
II d	14.59	$C_{14}H_{15}N_3O_4$	14.53	160–162	75
III b	5.89	$C_{12}H_{13}NO_4$	5.95	140–141/0.5; 1.5871 ²⁰ ; 115–118 ^a /0.001; 1.5792 ²⁰ [16]	50
III c	5.70	$C_{13}H_{15}NO_4$	5.62	89–91 (175–177/2; 1.5806 ²⁴) 89 (140/0.5) [17]	65
III d	12.70	$C_{11}H_{12}N_2O_3$	12.72	183–185	67
III e	10.79	$C_{24}H_{23}N_3O_2$	10.90	174–175.5	58
V a	5.37	$C_{13}H_{15}NO_5$	5.28	175/1; 1.5196 ²⁰	52
V b	7.72	$C_6H_9NO_5$	8.00	—	100
V c	11.05	$C_{12}H_{14}N_2O_4$	11.19	116.5–118 ^b ; 118–119 [18]	43
V d ^c	17.93	$C_7H_{11}N_3O_4S$	18.02	133–135	46
VI	12.80	$C_{11}H_{10}N_2O_3$	12.84	196.5–198; 203–205 [18]	23

^a Температура бани; ^b при повышении температуры до 150 °С вещество затвердевает и вновь расплавляется при 194 °С; ^c найдено S, %: 13.82; вычислено S, %: 13.75.

тами (15 %-е или эквимольное количество уксусной кислоты, мольное соотношение реагентов 1:1 или 1:3) в различных условиях: метанол, 20 °С в течение 14 сут, кипячение в течение 5 ч, нагревание без растворителя при 100 °С в течение 5 ч. В то же время аминифумарат I а, бисбензиламид II б и амид Z-2-амино-3-метоксикарбонилакриловой кислоты III а (X = NH₂, Y = OMe) легко реагируют с эквимольными количествами гидрохлоридов ариламинов (кипячение в метаноле в течение 1 ч), образуя соответствующие производные арил-аминифумаровой кислоты III б–е (табл. 1, 2, схема 2).

Реакция аминифумарата I а или моноамида III а с эквимольным количеством анилина в присутствии 15 % мол. гидрохлорида анилина (кипячение в метаноле в течение 1 ч) приводит к резкому снижению выходов анилинофумаратов III b,d (~4.5 %).

При взаимодействии аминоксифумарата I а с гидрохлоридом бензилоксиамина образуется диметилловый эфир *E*-2-бензилоксиаминоянтарной кислоты V а, с гидрохлоридом гидроксиламина — диметилловый эфир *E*-2-

гидроксииминоянтарной кислоты V b, с гидрохлоридом фенилгидразина — смесь фенилгидразона диметилового эфира 2-оксоянтарной кислоты V с и 1-фенил-3-карбо-
метоксипиразолин-5-она VI (табл. 1, 2, схема 3).

Образование соединений V с и VI согласуется с литературными данными, так как известно, что промежуточный нестабильный 2-фенилгидразинофумарат IV с полностью изомеризуется в фенилгидразон V с при кипячении в метаноле в течение 45 мин, а фенилгидразон V с при длительном стоянии (7 сут) в полярном растворителе или при нагревании выше точки плавления переходит в пиразолин VI [18].

Взаимодействие аминифумарата I а с гидрохлоридом тиосемикарбазида приводит к смеси изомеров тиосемикарбазона диметилового эфира 2-оксоянтарной кислоты V d (табл. 1, 2, схема 3) в соотношении ~40:60 % (по интегральной интенсивности в спектре

ПМР сигналов метиленовых групп) и 37.35:62.65 % (по данным LC/MS). Аналогичные изомеры извест-

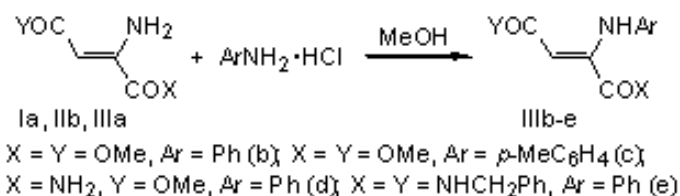


Схема 2.

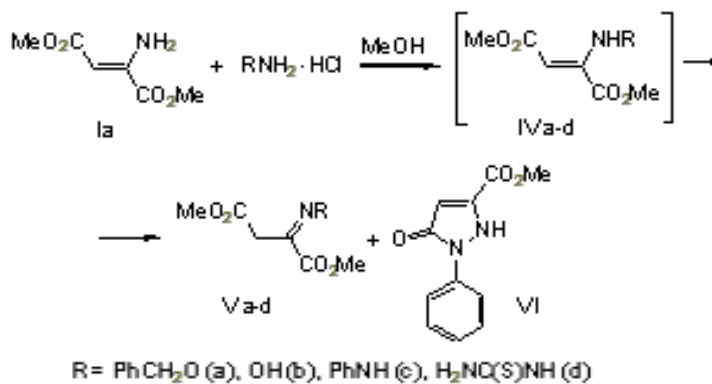


Схема 3.

ны для семикарбазона *n*-метоксибензофенона [19].

В то же время аминифумарат I а инертен в реакции с гидрохлоридом метиламина (мольное соотношение реагентов 1:1, кипячение в метаноле 1 ч).

Z-Конфигурация соединений II а–d, III b–e установлена на основании химических сдвигов олефиновых протонов [10, 16, 20]. E-Конфигурация соединений V а,b принята на основании сравнения химических сдвигов метоксикарбонильных групп с данными для диметилового эфира E-2-метоксииниоантарной кислоты [20].

Полученные экспериментальные данные, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что движущей силой нуклеофильного замещения аминогруппы в реакциях производных аминифумаровой кислоты с N-нуклеофилами является, вероятно, обра-

зование более слабой сопряженной кислоты — катиона аммония и более слабых оснований — соответствующих N-производных аминифумаровой кислоты. Действительно, экспериментальные значения pK_a для всех исследованных N-нуклеофилов, за исключением метиламина (инертного в реакции $S_N\text{vin}$), значительно меньше, чем для аммиака (табл. 3). Рассчитанные с помощью программы ACD/Lab [21] значения pK_a исследуемых N-нуклеофилов находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными (табл. 3). На этом основании нами были рассчитаны значения pK_a для исследуемых производных аминифумаровой кислоты. Расчетные значения pK_a для аминифумарата I а, моноамида III а и бисбензиламида II b, вступающих в реакцию $S_N\text{vin}$, значительно больше, чем для продуктов реакции (табл. 3), то есть в реакции всегда образуется более слабое основание.

Наблюдаемая реакция $S_N\text{vin}$, вероятно, происходит в результате предварительного протонирования производного аминифумаровой кислоты гидрохлоридом амина, приводящего к увеличению электрофильности атома углерода, связанного с аминогруппой, с последующей атакой образующегося катиона свободным основанием и отщеплением аммиака.

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian VXR-300 с ТМС в качестве внутреннего стандарта, ИК-спектры — на спектрофотометре UR-20 в таблетке KBr, LC/MS (APCI MS) спектр — на приборе Agilent 1100\ DAD\MSD VL G1965 а. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью веществ осуществляли хроматографически на пластинах Silufol UV254, элюент — хлороформ:метанол 10:1, проявляли в УФ-свете и/или в парах иода. Аминифумарат I а получен по методике [25], а бензиламид Z-2-амино-3-метоксикарбонилакриловой кислоты и моноамид III а — по методике [13].

Бисметиламид 2-аминифумаровой кислоты II а. К раствору 2.00 г (12.6 ммоль) аминифумарата I а в 10 мл абсолютного метанола добавили 2.90 г (37.8 ммоль) 40 %-го раствора метиламина в абсолютном метаноле и 5 мл абсолютного метанола, содержащего 0.15 г (2.8 ммоль) метилата натрия,

Т а б л и ц а 3

Значения pK_a при температуре 25 °C

Соединение	Ионная форма	Уравнение диссоциации	pK_a^a	
			Эксперимент	Расчет
Метиламин	L	[HL/L+H]	10.64 [22]	10.66 ± 0.20
Аммиак	L	[HL/L+H]	9.244 [22]	9.24 ± 0.20
Гидроксиламин	HL	[H2L/HL+H]	5.96 [22]	5.97 ± 0.20
Фенилгидразин	L	[HL/L+H]	5.27 [23] ^b	5.21 ± 0.20
<i>n</i> -Толуидин	L	[HL/L+H]	5.084 [22]	5.04 ± 0.20
Анилин	L	[HL/L+H]	4.601 [22]	4.61 ± 0.20
Метоксиламин	L	[HL/L+H]	4.60 [24]	4.56 ± 0.20
Бензилоксиламин	L	[HL/L+H]	—	4.63 ± 0.20
Тиосемикарбазид	H2L	[H3L/H2L+H]	1.75 [23] ^b	2.00 ± 0.10
I а	L	[HL/L+H]	—	3.05 ± 0.20
— ^c	L	[HL/L+H]	—	4.06 ± 0.20
III а	HL	[H2L/HL+H]	—	3.44 ± 0.10
II b	H2L	[H3L/H2L+H]	—	3.99 ± 0.10
III b	L	[HL/L+H]	—	-2.40 ± 0.20
III c	L	[HL/L+H]	—	-2.08 ± 0.20
III d	HL	[H2L/HL+H]	—	-1.45 ± 0.70
III e	H2L	[H3L/H2L+H]	—	-1.40 ± 0.70
V а	—	—	—	— ^d
V b	HL	[H2L/HL+H]	—	— ^e
V c	L	[HL/L+H]	—	2.41 ± 0.20
V d	H2L	[H3L/H2L+H]	—	-1.19 ± 0.50

^a $\mu=0$; ^b $\mu=1.0$ (μ — ионная сила раствора); ^c диметилловый эфир N-метиламинофумаровой кислоты; ^d структура не содержит центров ионизации, вычисляемых данной версией программы; ^e на атоме азота нет центра ионизации.

выдержали 2 сут при 20 °С. Растворитель удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из смеси изопропанол–эфир 1:2. Получено 1.35 г соединения II a (табл. 1, 2).

Бисбензиламид 2-аминофумаровой кислоты II b.

Пример 1. К раствору 2.00 г (12.6 ммоль) аминифумарата I a в 5 мл абсолютного метанола добавили раствор 2.9 мл (2.84 г, 26.5 ммоль) бензиламина в 5 мл абсолютного метанола, содержащего 0.15 г (2.8 ммоль) метилата натрия, выдержали 2 сут при 20 °С. Осадок отфильтровали, промыли абсолютным метанолом и перекристаллизовали из метанола. Получено 2.85 г соединения II b (табл. 1, 2).

Пример 2. К раствору 1.50 г (6.4 ммоль) бензиламида Z-2-амино-3-метоксикарбонилакриловой кислоты в 5 мл абсолютного метанола добавили раствор 0.76 мл (0.75 г, 7.0 ммоль) бензиламина в 5 мл абсолютного метанола, содержащего 0.10 г (1.9 ммоль) метилата натрия, выдержали 2 сут при 20 °С. Осадок отфильтровали, промыли абсолютным метанолом и перекристаллизовали из метанола. Получено 1.37 г (69 %) соединения II b (табл. 1, 2).

Соединения II c,d получены аналогично (табл. 1, 2).

Диметилловый эфир 2-фениламинофумаровой кислоты III b. К 10.0 г (63 ммоль) аминифумарата I a в 60 мл метанола добавили раствор 8.6 г (66 ммоль) гидрохлорида анилина в 60 мл метанола, кипятили 1 ч с обратным холодильником и оставили на ночь. Растворитель отогнали в вакууме, остаток экстрагировали хлороформом (3×35 мл), фильтровали, фильтрат упарили при пониженном давлении. Остаток перегнали в вакууме. Получено 7.4 г соединения III b (табл. 1, 2).

Соединение III c синтезировано аналогично (табл. 1, 2).

Амид Z-2-фениламино-3-метоксикарбонилакриловой кислоты III d. К раствору 1.50 г (10.4 ммоль) амида III a в 20 мл метанола добавили раствор 1.62 г (12.5 ммоль) гидрохлорида анилина в 7 мл метанола, кипятили 1 ч с обратным холодильником и оставили на ночь. Осадок отфильтровали, промыли 80 %-м водным метанолом и перекристаллизовали из метанола. Получено 1.53 г соединения III d (табл. 1, 2).

Соединение III e получено аналогично (табл. 1, 2).

Диметилловый эфир E-2-бензилоксииминоянтарной кислоты V a. К раствору 1.00 г (6.3 ммоль) аминифумарата I a в 4 мл метанола добавили раствор 1.00 г (6.3 ммоль) гидрохлорида бензилокси-

амина в 20 мл метанола, выдержали 2 сут при 20 °С. Растворитель удалили в вакууме, остаток экстрагировали четыреххлористым углеродом (3×20 мл), фильтровали, фильтрат упарили в вакууме. Получено 1.75 г (100 % в расчете на V a) маслянистого вещества, индивидуального по ТСХ. После перегонки в вакууме получено 0.87 г соединения V a (табл. 1, 2).

Соединение Vb (маслянистая жидкость) получено аналогично, но разлагается при перегонке в вакууме (табл. 1, 2).

Диметилловый эфир 2-фенилгидразонянтарной кислоты V c и 1-фенил-3-карбометоксипиразолин-5-он VI.

Пример 1. К раствору 1.50 г (9.4 ммоль) аминифумарата I a в 7 мл метанола добавили раствор 1.50 г (10.3 ммоль) гидрохлорида фенилгидразина в 25 мл метанола, кипятили 1 ч с обратным холодильником и оставили на ночь. Раствор при перемешивании вылили в 60 мл воды, осадок отфильтровали, промыли 50 %-м водным метанолом, перекристаллизовали из 39 мл бензола и 2 мл метанола. Получено 0.47 г соединения VI (табл. 1, 2). Фильтрат после перекристаллизации упарили в вакууме и остаток перекристаллизовали из бензола. Получено 1.02 г соединения V c (табл. 1, 2).

Пример 2. К раствору 2.00 г (12.6 ммоль) аминифумарата I a в 10 мл метанола добавили раствор 1.90 г (13.1 ммоль) гидрохлорида фенилгидразина в 20 мл метанола, кипятили 1 ч с обратным холодильником и оставили на 2 сут при 5 °С. Выпавший осадок отфильтровали, промыли холодным 80 %-м водным метанолом, перекристаллизовали из бензола. Получено 1.16 г (37 %) соединения V c (табл. 1, 2). Метанольный фильтрат вылили в 100 мл воды при перемешивании, осадок отфильтровали, промыли 50 %-м водным метанолом, перекристаллизовали из 80 %-го водного метанола. Полученное вещество (1.15 г) кипятили с 5 мл бензола, отделили нерастворимое вещество фильтрованием и перекристаллизовали его из метанола. Получено 0.19 г (7 %) соединения VI (табл. 1, 2). Бензольный фильтрат упарили до половины объема и оставили кристаллизаться. Получено 0.74 г (23.5 %) соединения V c (табл. 1, 2).

Тиосемикарбазон диметилового эфира 2-оксоянтарной кислоты V d. К раствору 1.50 г (9.4 ммоль) аминифумарата I a в 5 мл метанола добавили раствор 1.27 г (10.0 ммоль) гидрохлорида тиосемикарбазида в 18 мл метанола, кипятили 1 ч с обратным холодильником, охладили, добавили 20 мл бензола, оставили на ночь при 5 °С. Выпавший осадок хлорида аммония (0.32 г) отфильтро-

вали, фільтрат упарили в вакуумі, залишок екстрагували гарячим бензолом (2×30 мл), екстракт фільтрували. Фільтрат упарили до об'єму 25 мл і залишили кристалізуватися. Отримано 1.21 г речовини, т.пл. 127—131 °С, яке перекристалізували з 5 мл водного метанолу (1:1 по об'єму). Отримано 1.00 г суміші ізомерів тиосемікарбазону Vd (табл. 1, 2). LC/MS-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %), площа піка, %: 202.1 $[M-MeO]^+(4)$, 234.2 $[M+H]^+(36)$, 62.65; 202.1 $[M-MeO]^+(3)$, 234.2 $[M+H]^+(32)$, 37.35.

РЕЗЮМЕ. Вінільне заміщення *N*-нуклеофілами аміногрупи в похідних амінофумарової кислоти в умовах основного каталізу неможливе — в залежності від умов реакції спостерігається лише моно- або бісамідування естерних груп. В умовах кислотного каталізу амінофумарат у реакції з гідрохлоридами ариламінів утворює ариламінофумарати, з гідрохлоридами бензилоксиаміну і гідроксиаміну — *E-N*-похідні іміносукцинату, з гідрохлоридом фенілгідразину — 2-фенілгідразоносукцинат та 1-феніл-3-карбометоксипіразолін-5-он, а з гідрохлоридом тиосемікарбазиду — суміш ізомерів тиосемікарбазону 2-оксосукцинату.

SUMMARY. Vinylic substitution of an amino group by *N*-nucleophiles in aminofumaric acid derivatives is impossible under conditions of basic catalysis. Depending on reaction conditions only mono- or bisamidation of ester moieties is observed. Under acidic catalysis conditions aminofumarate reacts with hydrochlorides of arylamines, benzyloxyamine and hydroxylamine, phenylhydrazine and thiosemicarbazide affording arylaminofumarates, iminosuccinate *E-N*-derivatives, 2-phenylhydrazonosuccinate and 1-phenyl-3-carbomethoxypyrazoline-5-one and mixture of isomers of 2-oxosuccinate thiosemicarbazone respectively.

1. Пат. 14391, Україна, МПК⁵ C07C237/16. -Надрук. 25.04.1997; Бюл. № 2. -С. 3.1.165.
2. Пат. 19050, Україна, МПК⁵ C07D207/448. -Надрук. 25.12.1997; Бюл. № 6. -С. 3.1.273.
3. Пат. 5227491, USA, Cl. C07D213/00; C07D213/80. -Publ. 13.07.1993.
4. Пат. 4798619, USA, Cl. A01N43/48; C07D471/14. -

- Publ. 17.01.1989.
5. Heindel N.D., Bechara I.S., Kennewell P.D. et al. // J. Med. Chem. -1968. -**11**, № 6. -Р. 1218—1221.
6. Пат. 4356181, USA, Cl. C07D491/04; C07D215/48. -Publ. 6.10.1982.
7. Arai A., Kado M., Chiyomaru I. // Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi. -1965. -**23**, № 5. -Р. 435—442; Chem. Abstr. -1965. -**63**. -6855a.
8. Rothhaas A. // Ann. -1933. -**501**. -S. 295—304; Chem. Abstr. -1933. -**27**. -2425⁶⁻⁸.
9. Пат. 11673, Україна, МПК⁵ C07D207/443. -Надрук. 25.12.1996; Бюл. № 4(1). -С. 3.1.280.
10. Heindel N.D. // J. Org. Chem. -1970. -**35**, № 9. -Р. 3138—3140.
11. Fegley M.F., Bortnick N.M., McKeever C.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1957. -**79**, № 15. -Р. 4144—4146.
12. Любчанская В.М., Алексеева Л.М., Граник В.Г. // Химия гетероцикл. соед. -1992. -**1**. -С. 40—45.
13. Ченьшев С.В., Чорный И.В., Янова К.В., Просяник А.В. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 6. -С. 122—127.
14. Наканиси К. // Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Пер. с англ. -М.: Мир, 1965. -С. 62—69.
15. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 384—389; 497—508.
16. Huisgen R., Herbig K., Siegl A., Huber H. // Chem. Ber. -1966. -**99**. -S. 2526—2545.
17. Domschke G. // J. Prakt. Chem. -1969. -**311**, № 5. -S. 807—815.
18. Heindel N.D., Kennewell P.D. // J. Org. Chem. -1970. -**35**, № 1. -Р. 80—83.
19. Pearson D.E., Carter K.N., Greer C.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -**75**, № 23. -Р. 5905—5908.
20. Марков В.И., Просяник А.В., Бондаренко С.В. и др. // Журн. орган. химии. -1981. -**XVII**, № 6. -С. 1180—1183.
21. ACD/pK_a DB: ChemSketch Version: 4.01/ 11 May 1999.
22. Harvey D. // Modern Analytical Chemistry. -McGraw-Hill Higher Education. -2000. -Р. 798.
23. Dixon J.E., Bruice T.C. // J. Amer. Chem. Soc. -1971. -**93**, № 24. -Р. 6592—6597.
24. Bissot T.C., Parry R.W., Campbell D.H. // Ibid. -1957. -**79**. -Р. 796—800.
25. Москаленко А.С. Дис. ... канд. хим. наук. -Днепропетровск, 1988.

ГВУЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпропетровськ
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Поступила 28.05.2007

В.М. Брицун, О.І. Майборода

ЦИКЛОКОНДЕНСАЦІЇ 3-(R²-АМІНО)-3-МЕТИЛТІО-1-R¹-ПРОПЕНОНІВ
З 2-АМІНОАЗОЛАМИ

[3+3]-Циклоконденсації 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів з 2-аміноазолами, які містять ендоециклічну аміногрупу, відбуваються селективно, з утворенням біциклів — похідних піримідину. Продукти цих реакцій — результат атаки екзоциклічної та ендоециклічної аміногруп азола, відповідно, по карбонільній та метилтіогрупі 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів.

Раніше нами було показано, що 3-алкіл-N-арил-3-оксопропантіоаміди реагують з такими 1,3-динуклеофілами, як 3-аміно-5-R-1,2,4-триазиоли [1], 2-аміно-5-R-піридини [2], 2-аміногіазиоли [3] та карбонат гуанідину [4] з утворенням єнтіоамідів [4], похідних піримідин-4-тіону та 4-(ариламіно)піримідину [1—4]. Також було встановлено, що 3-арил-N-алкіл-3-оксопропантіоаміди непридатні для таких циклізацій, тому що в умовах реакції вони самоконденсуються в 1-алкіл-5-(N-алкіламініотіокарбоніл)-4,6-діарил-1,2-дигідропіридин-2-тіони [2, 5].

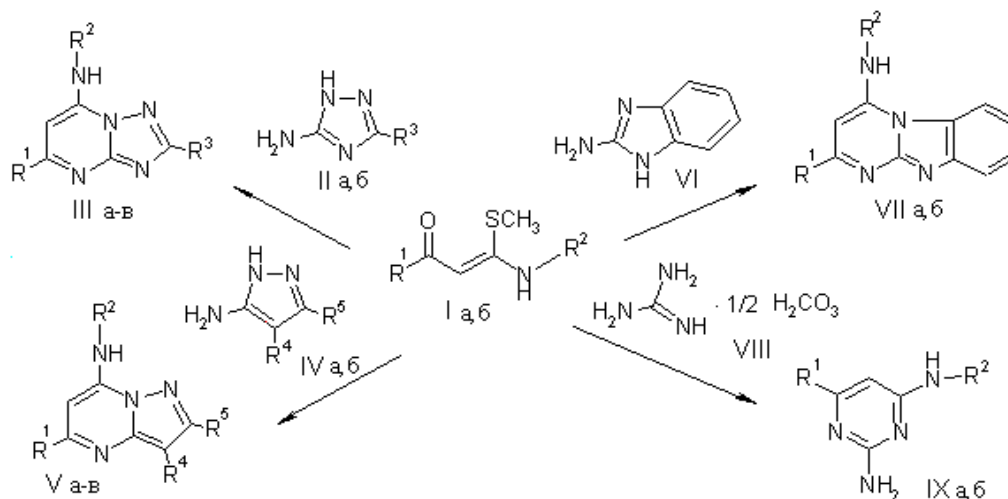
Відомо, що N-R²-3-R¹-3-оксопропантіоаміди (R¹, R² = Alk, Ar) легко можуть бути перетворені в 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенони [6], які є цінними реагентами для синтезу гетероциклів [7—10]. Однак циклоконденсації 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів з аміноазолами, які можуть перебігати неселективно і приводити до утворення декількох регіоізомерних сполук, раніше не досліджувались. Слід зауважити, що продуктами цих реакцій можуть також бути гетероцикли, які неможливо отримати при безпосередній взаємодії N-ал-

кіл-3-арил-3-оксопропантіоамідів з 2-аміноазолами (азинами) по вказаній вище причині [2, 5].

Метою нашої роботи було встановлення можливостей використання 3-алкіл(арил)аміно-3-метилтіо-1-R-пропенонів в якості субстратів для циклоконденсацій з 2-аміноазолами, а також дослідження регіоселективності цих реакцій.

Нами було знайдено, що 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенони (I а,б) в киплячому 2-пропанолі взаємодіють з 2-аміноазолами, які містять ендоециклічну аміногрупу — 3-аміно-5-R-1,2,4-триазолами (II а,б), 3-аміно-4-R⁴-5-R⁵-піразолами (IV а,б) і 2-амінобензімідазолом (VI) — селективно, з утворенням одного продукту в кожному окремому випадку. Гетероциклічна структура цих сполук доведена за допомогою спектроскопії ЯМР ¹H, а склад — даними елементного аналізу.

Продуктом циклоконденсації 3-метилтіо-3-феніламіно-1-метилпропенону (Ia) з 3-аміно-1,2,4-триазолом (II а) є 7-метил-5-феніламіно[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин (III а), будова якого була доведена нами за допомогою рентгеноструктурного дослід-



R¹ = CH₃ (Ia, IIIa, Va,в, VIIб, IXa), Ph (Iб, IIIб, IIIв, Vб, VIIa, IXб); R² = Ph (Ia, IIIa, Va,в, VIIб, IXa), CH₃ (Iб, IIIб, IIIв, Vб, VIIa, IXб); R³ = H (IIa, IIIa, IIIб), SCH₃ (IIб, IIIв); R⁴ = CN (IVa, Va,б), H (IVб, Vб); R⁵ = H (IVa, Va,б), CH₃ (IVб, Vб).

ження [1]. Цей факт дає можливість стверджувати, що взаємодія 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів (I а,б) з 3-аміно-5-метилтіо-1,2,4-триазолом (II б) та іншими 2-аміноазолами — 3-аміно-4-R⁴-5-R⁵-піразолами (IV а,б) і 2-амінобензімідазолом (VI) — також перебігає як сукупність реакцій екзоциклічної та ендокциклічної аміногруп азолів (II а,б, IV а,б, VI), відповідно, по карбонільній та метилтіо-групам 3-метилтіо-1-R¹-пропенонів (I а,б) з утворенням 5-(R²-аміно)-7-R¹-[1,2,4]триазоло[1,5-а]-піримідинів (III б,в), 2-R¹-4-(R²-аміно)-7-R⁵-8-R⁴-піразоло[1,5-а]піримідинів (V а-в) та 4-метиламіно-2-фенілбензо[4,5]імідазо[1,2-а]піримідинів (VII а,б).

3-(R²-Аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенони (I а,б) реагують також з карбонатом гуанідину (VIII), причому ця конденсація, на відміну від аналогічної реакції 3-алкіл-N-арил-3-оксопропантіоамідів [4], відбувається селективно, що дозволяє отримати продукти цієї трансформації — 2-аміно-4-(R²-аміно)-6-R¹-піримідини (IX а,б) — з виходами 71–75 %.

При порівнянні реакційної здатності та регіо-селективності циклоконденсацій N-R²-3-R¹-3-оксопропантіоамідів [1–4] та 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів (I а,б) з 2-аміноазолами можна зробити висновок, що в другому випадку реакції відбуваються селективно і в більш м'яких умовах. Це явище пояснюється тим, що метилтіогрупа є кращим нуклеофугом, ніж ариламіно- та тіоксогрупа. Але 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенони, на відміну від N-R²-3-R¹-3-оксопропантіоамідів, в умовах реакції не реагують з 2-аміноазолами та 2-аміноазінами, які не містять ендокциклічної NH-групи. Цей факт обумовлений тим, що для перебігу гетероциклізації, серед продуктів якої є вода та метилмеркаптан, реагент повинен мати три Н-атоми в амідиновому фрагменті. Таке обмеження дещо звужує коло використання цієї групи реакцій. Але разом з тим у циклоконденсації з 2-аміноазолами можна вводити і S-алкільні похідні 3-арил-N-алкіл-3-оксопропантіоамідів, тоді як 3-арил-N-алкіл-3-оксопропантіоаміди непридатні для таких циклізацій [2, 5].

Слід зазначити, що реакції N-R²-3-R¹-3-оксопропантіоамідів з 2-аміноазолами, які супроводжуються елімінуванням води і сірководню [1–4], та циклоконденсації 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів (I а,б) з 2-аміноазолами (II а,б, IV а,б, VI), які відбуваються з виділенням води і метилмеркаптану, ведуть до утворення одних і тих самих продуктів. Спільна особливість цих гетероциклізацій — це конденсація екзоциклічної та ендокциклічної аміногруп 2-аміноазолу, відповідно,

з карбонільною та метилтіогрупою субстрату. Імовірно, першою стадією гетероциклізації є атака екзоциклічної аміногрупи 2-аміноазолу по карбонільному фрагменту субстрату. На користь цього припущення свідчить виділення нами з реакційного середовища ентіоамідів [4].

У цілому виходи продуктів III а-в, V а-в, VII а,б, IX а,б складають 51–75 %, що дозволяє використовувати циклізації 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів з 2-аміноазолами як препаративний метод синтезу біциклічних похідних піримідину.

Сpektри ЯМР ¹H і ¹³C зареєстровані на приладі Varian-300 (робоча частота, відповідно, 300 і 75 МГц) в розчинах ДМСО-d₆.

Синтез похідних піримідину (III а-в, V а-в, VII а,б). Розчин 0.001 моль аміноазолу (II а,б, IV а,б, VI) і 0.001 моль 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенону (I а,б) в 2 мл 2-пропанолу кип'ятили із зворотним холодильником 8 год. Охолоджували, відфільтровували осад гетероциклу, промивали його етанолом (2×1 мл) і сушили.

7-Метил-5-феніламіно[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин (III а). Вихід 0.162 г (72 %), т.пл. 183–185 °С (з 2-пропанолу, т.пл. 183–185 °С [1]). Сpektри ЯМР ¹H та ¹³C ідентичні зареєстрованим у роботі [1].

Знайдено, %: С 63.80, Н 5.02, N 30.87. C₁₂H₁₁N₅. Розраховано, %: С 63.99, Н 4.92, N 31.09.

5-Метиламіно-7-феніл[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин (III б). Вихід 0.153 г (68 %), т.пл. 199–201 °С (з етанолу). Сpektр ЯМР ¹H (δ, м.ч., J, Гц): 3.10 д (3Н, NHCH₃, J=4.2 Гц), 6.83 с (Н, Н-6), 7.52 м (3Н, Ph), 8.22 м (2Н, Ph), 8.36 шир.с (1Н, NHCH₃), 8.41 с (1Н, Н-2).

Знайдено, %: С 64.05, Н 5.19, N 31.33. C₁₂H₁₁N₅. Розраховано, %: С 63.99, Н 4.92, N 31.09.

5-Метиламіно-2-метилтіо-7-феніл[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин (III в). Вихід 0.171 г (63 %), т.пл. 226–228 °С (з ДМСО). Сpektр ЯМР ¹H (δ, м.ч., J, Гц): 2.63 с (3Н, SCH₃), 3.08 д (3Н, NHCH₃, J=4.5 Гц), 6.79 с (Н, Н-6), 7.52 м (3Н, Ph), 8.19 м (3Н, Ph + NHCH₃).

Знайдено, %: С 57.79, Н 5.11, N 25.56. C₁₃H₁₃N₅S. Розраховано, %: С 57.55, Н 4.83, N 25.81.

2-Метил-4-(феніламіно)-8-ціанпіразоло[1,5-а]піримідин (V а). Вихід 0.127 г (51 %), т.пл. 180–182 °С (з нітрометану). Сpektр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.43 с (3Н, CH₃-2), 6.37 с (1Н, Н-3), 7.31 м (1Н, Ph), 7.46 м (4Н, Ph), 8.64 с (1Н, Н-7), 10.32 с (1Н, NH).

Знайдено, %: С 67.63, Н 4.69, N 27.88. C₁₄H₁₁N₅S. Розраховано, %: С 67.46, Н 4.45, N 28.09.

4-Метиламіно-2-феніл-8-ціанпіразоло[1,5-а]піримідин (V б). Вихід 0.142 г (57 %), т.пл. 205–207 °С (з нітрометану). Сpektр ЯМР ¹H (δ, м.д.: 3.12

д (3H, NHCH₃, J=3.9 Гц), 6.85 с (1H, H-3), 7.53 м (3H, Ph.), 8.23 м (2H, Ph), 8.50 уш.с. (1H, NHCH₃), 8.58 с (1H, H-7).

Знайдено, %: С 67.19, Н 4.22, N 28.34. С₁₄H₁₁N₅. Розраховано, %: С 67.46, Н 4.45, N 28.09.

2,7-Диметил-4-(феніламіно)піразоло[1,5-а]піримідин (V в). Вихід 0.126 г (53 %), т.пл. 145—147 °С (з 2-пропанолу). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.44 с (3H, CH₃-2), 6.12 с (1H, H-8), 6.14 с (1H, H-3), 7.24 м (1H, Ph.), 7.43 м (4H, Ph), 9.64 с (1H, NH).

Знайдено, %: С 70.82, Н 6.20, N 23.35. С₁₄H₁₄N₄. Розраховано, %: С 70.57, Н 5.92, N 23.51.

4-Метиламіно-2-фенілбензо[4,5]імідазо[1,2-а]-піримідин (VII а). Вихід 0.164 г (60 %), т.пл. 297—300 °С (з ДМСО). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 3.21 д (3H, NHCH₃, J=3.6 Гц), 6.71 с (1H, H-3), 7.31 м (1H, H-7), 7.55 м (5H, Ph + NHCH₃ + H-8), 7.73 м (1H, H-6), 8.28 м (2H, Ph), 8.45 м (1H, H-9).

Знайдено, %: С 74.65, Н 4.88, N 20.16. С₁₇H₁₄N₄. Розраховано, %: С 74.43, Н 5.14, N 20.42.

2-Метил-4-феніламінобензо[4,5]імідазо[1,2-а]-піримідин (VII б). Вихід 0.181 г (66 %), т.пл. 311—313 °С (з ДМСО). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.17 с (3H, CH₃-2), 5.53 с (1H, H-3), 6.98 м (2H, H_{Ar}), 7.03 м (1H, H-7), 7.37 м (3H, Ph), 7.55 м (2H, H_{Ar}), 8.60 д (1H, H-9, J=7.5 Гц).

Знайдено, %: С 74.20, Н 4.91, N 20.65. С₁₇H₁₄N₄. Розраховано, %: С 74.43, Н 5.14, N 20.42.

Синтез похідних піримідину (IX а,б). Суміш 0.001 моль дрібнорозтертого карбонату гуанідину та 0.001 моль 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенону (I а,б) нагрівали 30 хв при 130 °С, охолоджували і обробляли киплячим етанолом (2×3 мл). Відфільтровували осад карбонату гуанідину, охолоджували і виділяли 2-аміно-4-(R²-аміно)-6-R¹-піримідини (IX а,б).

2-Аміно-6-метил-4-(феніламіно)піримідин (IX а). Вихід 0.150 г (75 %), т.пл. 169—171 °С (т.пл. 170—172 °С [4]). Спектр ЯМР ¹H ідентичний записаному в роботі [4].

Знайдено, %: С 66.25; Н 6.26; N 28.27. С₁₁H₁₂N₄. Розраховано, %: С 65.98; Н 6.04; N 27.98.

2-Аміно-4-метиламіно-6-фенілпіримідин (IX б). Вихід 0.142 г (71 %), т.пл. 191—193 °С (з етанолу). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.80 д (3H, NHCH₃, J=4.8 Гц), 5.93 с (2H, NH₂), 6.18 (1H, H-5), 7.40 м (3H, Ph), 7.91 м (2H, Ph).

Знайдено, %: С 65.85; Н 6.31; N 28.22. С₁₁H₁₂N₄. Розраховано, %: С 65.98; Н 6.04; N 27.98.

РЕЗЮМЕ. [3+3]-Циклоконденсации 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів з 2-аміноазолами, що містять ендоециклічну аміногрупу, здійснюються селективно, з утворенням біциклів — производних піримідину. Продукти цих реакцій — результат конденсації екзоциклічної та ендоециклічної аміногруп азола, відповідно, з карбонільною та метилтіогрупами 3-(R²-аміно)-3-метилтіо-1-R¹-пропенонів.

SUMMARY. [3+3]-Cyclocondensations of 3-(R²-amino)-3-methylthio-1-R¹-propenones with 2-aminoazoles containing endocyclic aminogroup proceed selectively resulting in bicycles, pyrimidine derivatives. The condensations of exocyclic and endocyclic azole aminogroups with carbonyl- and methylthiogroups of 3-(R²-amino)-3-methylthio-1-R¹-propenones correspondingly forms the products of this reactions.

1. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С.и др. // Журн. орган. химии. -2006. -**42**. -С. 1529—1532.
2. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Пироженко В.В., Лозинский М.О. // Там же. -2007. -**43**. -С. 283—286.
3. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Там же. -2007. -**43**. -С. 99—101.
4. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Лозинский М.О. // Там же. -2007. -**43**. -С. 908—911.
5. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**. № 6. -С. 19—22.
6. Nishio T. // Helv. Chim. Acta. -1998. -**81**. -P. 1207—1212.
7. Mahata P.K., Venkatesh C., Kumar U.K. // J. Org. Chem. -2003. -**68**. -P. 3966.
8. Schirok H., Alonso-Alija C., Michels M. // Synthesis. -2005. -**18**. -P. 3085—3087.
9. Gupta K.A., Ila H., Junjappa H. // Ibid. -1988. -**3**. -P. 284—285.
10. Gupta A.K., Ckakrasali R.T., Ila H., Junjappa H. // Ibid. -1989. -**2**. -P. 141—143.