

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 74
сентябрь
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

- ЛОЗИНСЬКИЙ М.О., БРИЦУН В.М., ЄСИПЕНКО А.М., БОРИСЕВИЧ А.М. Тіо- та дитіоаміди маленової кислоти: синтез, структура і гетероциклізації 3

Неорганічна та фізична хімія

- ГЕРАСИМЧУК А.І., ТРУНОВА О.К., МАЗУРЕНКО Є.А., МАКОТРИК Т.О. Квантово-хімічні розрахунки будови стереоізомерів етилендіаміндіантарної кислоти та її комплексів з 3d-металами 22
- ДЗЯЗЬКО Ю.С. Дифузія електроліту через композиційну керамічну мембрану, модифіковану наночастинами неорганічного іоніту 28
- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., КРАЄВСЬКА Я.А., ЧУМАК В.В. Особливості утворення шаруватих скандатів $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та закристилізованих нітратів 34
- ШАПОВАЛ О.М., БОБУХОВ Д.В., ШТЕМЕНКО О.В. Отримання пентакарбонілідиду ренію (I) 39
- ТАРАСЕВИЧ Ю.І., МАЛИШ Г.М. Енергетична неоднорідність поверхні тальку 42

Електрохімія

- БЕРСІРОВА О.Л. Вплив матеріалу електрода на стадію розряду електрохімічно активного комплексу срібла (I) з боратно-фосфатно-карбонатного електроліту 46
- НЕФЕДОВ В.Г. Утворення газової фази при електролізі води 50

Органічна хімія

- СМОЛЯР М.М., ЛОМОВ Д.А., ЮТИЛОВ Ю.М. ДУДАРЕНКО Г.В. Синтез та міжмолекулярна поліциклізація N-[3-(2-метил-3Н-імідазо[4,5-*b*]піридин-3-іл)феніл]-2,3-піридиндіаміну 55
- ДЯЧЕНКО В.Д., ДЯЧЕНКО О.Д. Новий метод синтезу та алкілювання похідних 4-метил-2-меркаптонікотинаміду 59

Содержание

Колонка редколлегии

- ЛОЗИНСКИЙ М.О., БРИЦУН В.Н., ЕСИПЕНКО А.Н., БОРИСЕВИЧ А.Н. Тио- и дитиоамиды маленовой кислоты: синтез, структура и гетероциклизации 3

Неорганическая и физическая химия

- ГЕРАСИМЧУК А.И., ТРУНОВА Е.К., МАЗУРЕНКО Е.А., МАКОТРИК Т.А. Квантово-химические расчеты строения стереоизомеров этилендиаминдиантарной кислоты и их комплексов с 3d-металлами 22

ДЗЯЗЬКО Ю.С. Диффузия электролита через композиционную керамическую мембрану, модифицированную нанослоями неорганического ионита	28
ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., КРАЕВСКАЯ Я.А., ЧУМАК В.В. Особенности образования слоистых скандатов $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ из систем совместноосажденных гидроксооксалатов и закристиализованных нитратов	34
ШАПОВАЛ А.Н., БОБУХОВ Д.В., ШТЕМЕНКО А.В. Получение пентакарбонилиодида рения (I) .	39
ТАРАСЕВИЧ Ю.И., МАЛЫШ Г.Н. Энергетическая неоднородность поверхности талька . . .	42
Электрохимия	
БЕРСИРОВА О.Л. Влияние материала электрода на стадию разряда электрохимически активного комплекса серебра (I) из боратно-фосфатно-карбонатного электролита	46
НЕФЕДОВ В.Г. Образование газовой фазы при электролизе воды	50
Органическая химия	
СМОЛЯР Н.Н., ЛОМОВ Д.А., <u>ЮТИЛОВ Ю.М.</u> , ДУДАРЕНКО Г.В. Синтез и межмолекулярная полициклизация N-[3-(2-метил-3H-имидазо[4,5-b]пиридин-3-ил)фенил]-2,3-пиридиндиамина . . .	55
ДЯЧЕНКО В.Д., ДЯЧЕНКО А.Д. Новый метод синтеза и алкилирование производных 4-метил-2-меркаптоникотинамида	59

Contents

Editorial board's column

LOZINSKII M.O., BRITSUN V.N., ESIPENKO A.N., BORISEVICH A.N. Thio- and dithioamides of malonic acid: synthesis, structure and heterocyclization	3
---	---

Inorganic and Physical Chemistry

GERASIMCHUK A.I., TRUNOVA Ye.K., MAZURENKO Ye.A., MAKOTRIK T.A. Quantum-mechanical calculations of structure ethylenediaminedisuccinate acid stereoisomers and their 3d-metal complexes	22
DZYAZ'KO Yu.S. Diffusion of electrolyte through composite ceramic membrane modified with nanolayers of inorganic ion-exchanger	28
TITOV Yu.A., SLOBODYANIK N.S., KRAYEVSKA Ya.A., CHUMAK V.V. Peculiarities of formation of slab scandates $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates and crystallized nitrates	34
SHAPOVAL A.N., BOBUKHOV D.V., SHTEMENKO A.V. Preparation of rhenium (I) pentacarbonyl iodide	39
TARASEVICH Yu.I., MALYSH G.N. Energetic inhomogeneity of talc surface	42

Electrochemistry

BERSIROVA O.L. The electrode material influence on the stage of silver (I) electrochemical active complex discharge from borate-phosphate-carbonate electrolyte	46
NEFEDOV V.G. Formation of a gas phase in water electrolysis	50

Organic Chemistry

SMOLYAR N.N., LOMOV D.A., <u>YUTILOV Yu.M.</u> , DUDARENKO G.V. Synthesis and intermolecular polycyclization of N-[3-(2-methyl-3H-imidazo[4,5-b]pyridin-3-yl)phenyl]2,3-pyridindiamine	55
DYACHENKO V.D., DYACHENKO A.D. New method for synthesis and alkylation derivatives of 4-methyl-2-mercaptonicotinamide	59

Редколегія журналу продовжує публікацію статей відомих учених і спеціалістів про тенденції та перспективи розвитку пріоритетних розділів сучасної хімії. Приведений огляд відомого вченого-органіка академіка НАН України М.О. Лозинського із співробітниками присвячений хімії широкого класу тіоамідів різних типів, у тому числі з активною метиленою групою. Це є першою спробою узагальнити шляхи синтетичного застосування сполук вказаного типу для одержання азот- і сірковмісних 5-, 6-, 7-членних гетероциклів, вивчити їх реакції циклізації та рециклізації з метою одержання потенціальних біологічно активних сполук для медицини і ветеринарії.

УДК 547.298.4 + 547.789 + 547.825

М.О. Лозинський, В.М. Брицун, А.М. Єсипенко, А.М. Борисевич

ТІО- ТА ДИТІОАМІДИ МАЛОНОВОЇ КИСЛОТИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ

Систематизовано і проаналізовано методи синтезу, конформації, гетероциклізації та рециклізації тіо- і дитіоамідів малонОВОЇ кислоти. Наведено також інформацію про біологічну дію гетероциклів, отриманих з цих тіоамідів.

Поява протягом останнього десятиріччя ряду оглядових статей [1—9], присвячених хімії тіоамідів, свідчить про динамічний розвиток цього напрямку органічної хімії. Тіоаміди привертають особливу увагу дослідників як цінні вихідні реагенти для подальших перетворень, зокрема, синтезу різноманітних сірко- та азотовмісних гетероциклів. Величезне практичне значення останніх загальновідоме — вони знайшли застосування як лікарські засоби, пестициди, барвники, консерванти і т.п.

Перспективними реагентами для отримання гетероциклів є тіоаміди з активною метиленою групою. Ці поліфункціональні сполуки можуть бути представлені формулою $R^3-CH_2CS-NR^1R^2$ (де R^3 — акцепторне угруповання, наприклад NO_2 , CN , $AlkCO$, $ArCO$, $(AlkO)_2PO$, $AlkSO_2$, $ArSO_2$). Наявність ще одного реакційного центру — метиленої групи — дозволяє використовувати тіоаміди як $N-C-S$ та $S-C-S$ синтез-блоки. Особливістю вказаних тіоамідів є здатність циклоконденсуватися як з динуклеофільними, так і діелектрофільними реагентами. Ці властивості тіоамідів з активною метиленою групою суттєво збільшують їх синтетичні можливості і розширюють коло доступних гетеросистем.

Аналіз публікацій свідчить, що зазвичай як тіоаміди з активною метиленою групою застосовуються малон(ди)тіоаміди, 2-ціантіоацетаміди і 3-оксо-3- R^1 - N - R^2 -пропантіоаміди (R^1 , $R^2 = Alk$, Ar). Циклоконденсації двох останніх груп тіоамідів ретельно проаналізовані в оглядах [2—11]. Проте, незважаючи на значну кількість публікацій, в літературі до цих пір не систематизовано способи отримання та подальші гетероциклізації таких доступних і широко вживаних в органічному синтезі реагентів, як тіо- та дитіомалонаміди. Особливістю цих субстратів є те, що вони також можуть застосовуватись як $N-C-S$, $S-C-S$ та $N-C-S$ синтез-блоки. В той же час $O(S)$ -естери тіон- і дитіонмалонОВОЇ кислот, на відміну від тіоамідів, характеризуються нестійкістю та важкодоступністю [12], тому їх придатність для вирішення вищевказаних цілей обмежена роботами [13—21].

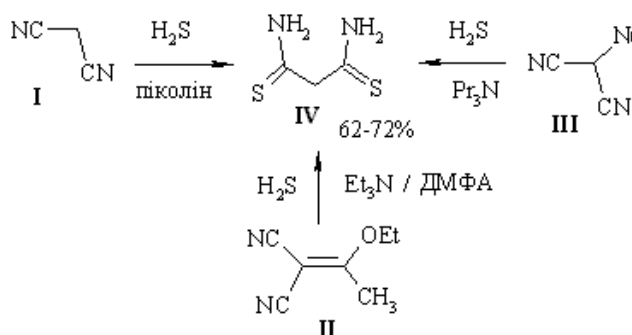
Саме тому метою цього огляду стала систематизація та висвітлення методів синтезу, конформацій, циклоконденсацій і рециклізації тіо- та дитіомалонамідів.

Методи синтезу

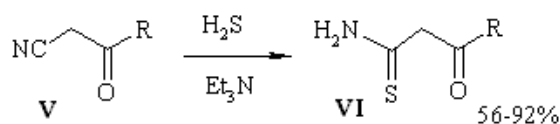
Описані способи отримання вказаних тіоамідів можна розділити на сім груп: сульфогідрован-

ня нітрилів [22—30], тіокарбамоїлювання ізотіоціанатами сполук з активною метиленовою групою [31—39], амінування естерів тіо-, дитіо- і тетратіомалонових кислот [19—21, 40, 41], тіонування малондіамідів і 2-ціанацетамідів [42, 43], реакція (діалкокси)дитіофосфорних кислот з нітрилами [44—46], взаємодія N-арил-S-метилдитіокарбаматів з триарилметанами [47] і розщеплення 2,4-*bis*-[арилкарбомойл-{(1'-ариліміно-1'-арил)метиліден}метиліден]-1,3-дитіетанів [48]. Препаративну цінність мають перші три методи.

Сульфогідрування нітрилів. Загальним методом синтезу малонтіоамідів з первинною тіоамідною групою є сульфогідрування нітрилів, яке перебігає із задовільними швидкістю та виходами в присутності основи (піколіну [22], N,N-діетиламіноетанолу [22], трипропіламіну [23, 24], триетиламіну [25—27], діетиламіну [28]) в діапазоні температур $-10 \pm 0^\circ\text{C}$. Цей спосіб почав застосовуватися в практиці органічного синтезу з середини XX століття [22, 28].



За цим методом було отримано як малондітіоамід (IV) [22—25], так і похідні малонтіоаміду (VI) [26—28]. В першому випадку як вихідні сполуки використовували малондинітрил (I) [22], 2-(N,N-диметиламіно)малондинітрил (III) [23, 24], 2-(1-етоксиетиліден)малондинітрил (II) [25], в другому — аміди та естери 2-ціаноцтової кислоти (V) [26—28]:



R = CH₃O, CH₃NH, EtNH, PrNH, (CH₃)₂CHNH, *n*-BuNH, (CH₃)₂CH-CH₂NH, CH₂=CH-CH₂NH, *n*-C₆H₁₃NH, PhCH₂NH, NH(CH₂)₂N(CH₂)₄O, PhNH, 4-CH₃OC₆H₄NH, 4-ClC₆H₄NH, 2-ClC₆H₄NH, 2,4-Cl₂C₆H₃NH, 3-CF₃C₆H₄N, (2-фурфурил)метиленаміно.

Можливий перебіг реакції і без основних добавок, у присутності йонообмінної смоли Dowex 1X8 [29]. Проте внаслідок невисокого виходу малондітіоаміду (30 %) цей метод виявився неперспективним.

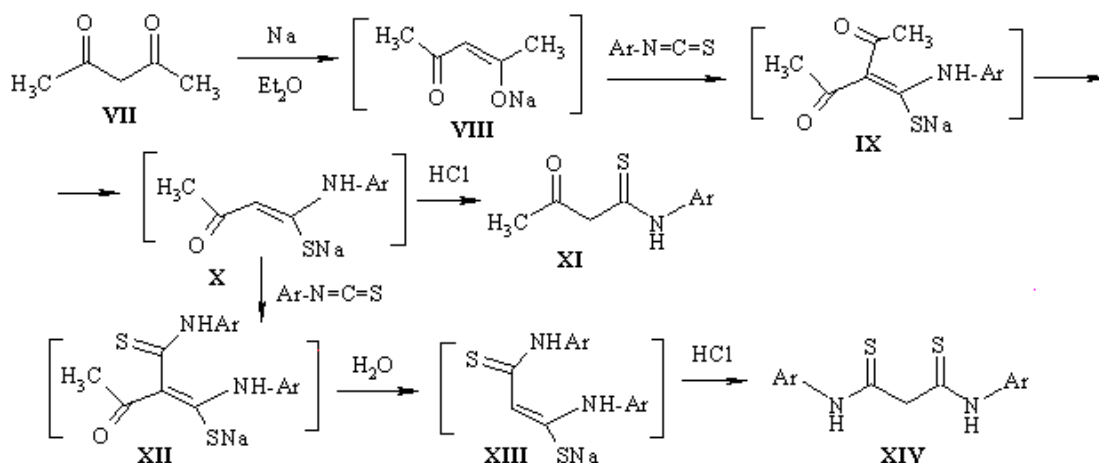
У роботі [30] взаємодія 2-ціанацетаміду з сірководнем проводилась у відсутності каталізаторів основного характеру, але при підвищеному тиску і температурі 110 °C. Вихід малонтіодіаміду авторами не вказаний.

Тіокарбамоїлювання ізотіоціанатами сполук, які містять активну метиленову групу. Для синтезу тіо- і дитіомалонамідів із вторинною тіоамідною групою використовують метод тіокарбамоїлювання ізотіоціанатами натрієвих (калієвих) солей сполук, які містять активну метиленову групу [31—39]. До таких сполук відносяться β-дикетони [31—33], аміди та естери ацетилоцтової [33, 39], бензоїлоцтової [39], маленової [34] і 2-ціаноцтової кислот [35, 36, 39], N-арил-3-оксобутантіоаміди [36—38]. Значний внесок в дослідження цієї групи реакцій зробили П.С. Пелькіс із співробітниками [31, 34—37] та G. Barnikow із співробітниками [32, 33, 38].

У залежності від будови вихідних реагентів і стадійності реакцій цим методом можуть бути синтезовані як симетричні [31, 32], так і несиметричні малондітіоаміди [35, 37, 38] та похідні малонтіоамідів [33—36, 39].

Першою стадією цієї групи реакцій є синтез натрієвих похідних β-дикарбонільних (β-тіоксокарбонільних) сполук, які отримують взаємодією з металічним натрієм у безводному етері [31, 33—37] або етанолі [32, 38]. Наступними стадіями є тіокарбамоїлювання утвореної солі ізотіоціанатами, підкислення реакційного розчину і виділення цільових продуктів.

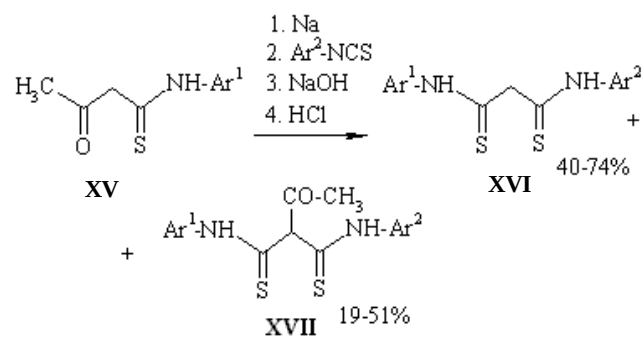
У роботах [31, 32, 33, 36] з використанням такої послідовності реакцій було розроблено препаративну методику синтезу симетричних малондітіодіамідів з ацетилацетону (VII) і арилізотіоціанатів у сухому діетиловому етері [31, 36] або безводному етанолі [32, 33]. Вихід малондітіоамідів (XIV) становить 47—94 %. Формально реакцію здійснюють як двостадійний процес, що є досить зручним з точки зору технологічності. Тому цей метод синтезу симетричних малондітіодіамідів використовується частіше за інші. Слід зауважити, що при проведенні реакції в етанолі з реакційного розчину вдалось виділити проміжні продукти — N-арил-3-оксобутантіоаміди (XI) [33], подальше тіокарбамоїлювання яких застосовується для синтезу несиметричних малондітіоамідів.



Ar = Ph, 4-CH₃OC₆H₄, 2-CH₃OC₆H₄, 4-EtOC₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 2-CH₃C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 3-BrC₆H₄, 4-H₂NSO₂C₆H₄.

Приєднання арилізотіоціанатів до натрієвих солей N-арил-3-оксобутантіоамідів (XV) в сухому тетрагідрофурани приводить до несиметричних N,N'-діарилмалондитіоамідів (XVI) і 2-ацетил-N,N'-діарилмалондитіоамідів (XVII) [37]. Продукти XVI і XVII легко розділяються при дії водного розчину лугу, оскільки сполуки XVI, на відміну від XVII, добре в ньому розчинні. Співвідношення продуктів XVI і XVII залежить від природи замісника в ароматичному ядрі арилізотіоціанату і складає від 2:1 (Ar² = 4-BrC₆H₄) до 1:1.2 (Ar² = 4-NO₂C₆H₄) [37]. При використанні фенілізотіоціанату, 4-аміносультонілфенілізотіоціанату та 4-карбокситіофенілізотіоціанату виділити сполуки XVII з реакційної маси не вдається.

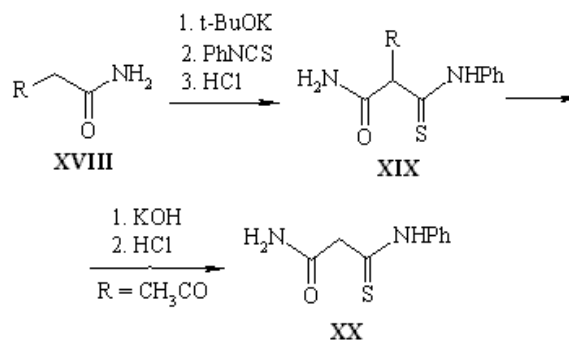
У роботі [38] встановлено, що при конденсації бутантіоамідів XV з арилізотіоціанатами в абсолютному етанолі в присутності етилату натрію утворюються тільки сполуки XVI. Це пов'язано із здатністю етилату натрію відщеплювати ацетильну групу від XVII, яка в умовах реакції перетворюється в етилацетат [38]:



Ar¹ = Ph, 4-CH₃C₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄; Ar² = Ph, 4-BrC₆H₄,

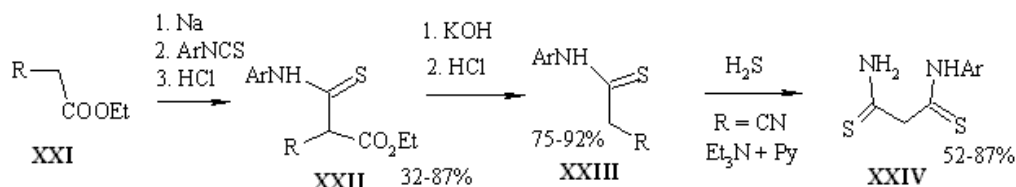
4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-H₂NSO₂C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 4-HOOC₆H₄, 2-CH₃C₆H₄.

Німецькі дослідники [39] запропонували проводити тіокарбамоїлування амідів XVIII у присутності *трет*-бутилату калію в ТГФ або ДМФА, в результаті чого отримані 2-R-малонтіоаміди (XIX), які при подальшій обробці розчином лугу перетворюються в малонтіоаміди (XX):



R = CN, CONH₂, CO₂Et, COCH₃, C₆H₅.

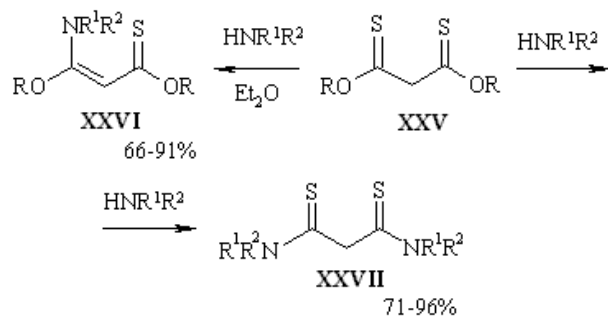
Продуктами приєднання арилізотіоціанатів до натрієвих солей ціаноцетового естеру [35], етил-ацетоацетату [33] та діетилмалонату (XXI) [34] в діетиловому етері є 2-R-малонтіоаміди (XXII). Останні гідролізуються водним лугом до похідних монотіомалонової кислоти (XXIII). Цим способом в роботі [35] був синтезований N-арил-2-ціантіоацетамід (XXIII), сульфогідруванням якого в присутності триетиламіну отримували з препаративними виходами (52—87 %) несиметричні N-арилмалондитіоаміди (XXIV):



R = CN, CO₂Et, CH₃CO, CO₂H; Ar = Ph, 2-CH₃OC₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 2-CH₃C₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 4-EtOC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄.

Амінування естерів тіо-, дитіо- і тетратіо-малонових кислот. Метод придатний для синтезу третинних і вторинних тіо- і дитіомалонамідів. В його основі лежить реакція нуклеофільного заміщення алкокси(алкілтіо)групи аміногрупою в О(С)-естерах (ди)тіонмалонових кислот [19—21, 40, 41]. Напрямок взаємодії з амінами залежить від будови вихідних О(С)-естерів (ди)тіонмалонових кислот, наявності розчинника, нуклеофільності аміну та його надлишку в реакційному розчині. Оскільки можливий неселективний перебіг реакції, то для препаративного використання цього способу необхідне виконання певних умов (дотримання температурного режиму, точного співвідношення компонентів і т.п.).

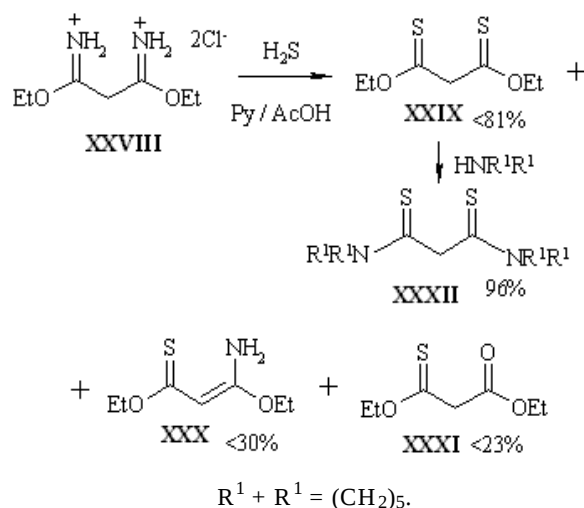
Амінування О-естерів (ди)тіонмалонових кислот (XXV) здійснювали в діетиловому етері [20] або у відсутності розчинника [19, 20, 40, 41]. З'ясовано, що при взаємодії О-естерів дитіонмалонової кислоти XXV з аліфатичними первинними та вторинними амінами в етері утворюються енаміни (XXVI), тоді як при дії надлишку аміну у відсутності розчинника продуктами реакції є малондітіоаміди (XXVII) [20]:



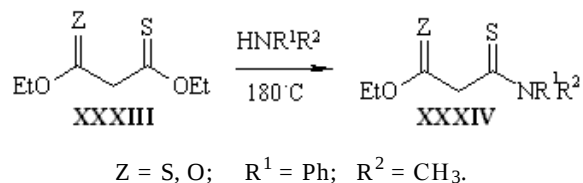
R = CH₃, Et; R¹ = CH₃, C₆H₁₁, PhCH₂; R² = H;
R¹ + R¹ = (CH₂)₄, (CH₂)₅.

При тіолізі дигідрохлориду діетилдііміномалонату (XXVIII) отримують суміш О,О-діетилдітіомалонату (XXIX) (домінуючий продукт), енаміну (XXX) та О,О-діетилтіомалонату (XXXI), співвідношення яких контролюється температур-

ним режимом перебігу процесу [19]. О,О-Діетилдітіомалонат (XXIX) при дії піперидину з кількісним виходом перетворюється у відповідний малондітіоамід (XXXII). Але відсутність селективності і потреба розділення продуктів сульфогідрування (XXIX—XXXI) різко зменшують препаративну цінність методу.

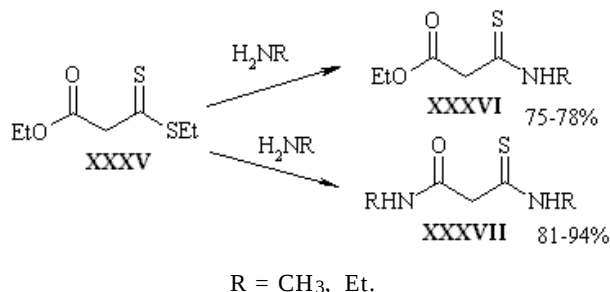


У роботі [40] було показано, що амінування О-естерів (ди)тіонмалонової кислоти (XXXIII) вторинним ароматичним аміном — N-метиланіліном — здійснюється в жорстких температурних умовах (180 °C):



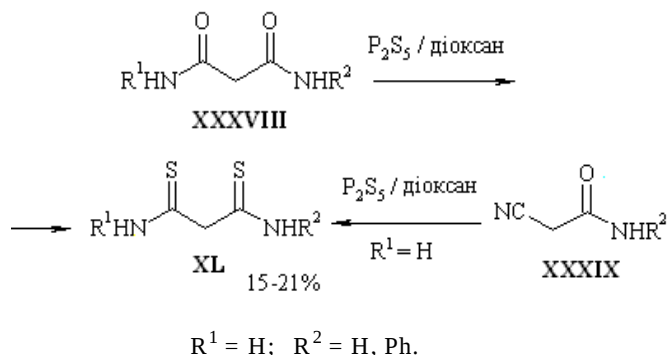
Порядок заміщення алкоксильної і алкілтіольної груп в О,С-діетилтіомалонатах (XXXV) вивчався в роботі [41]. Встановлено, що в першу чергу з амінами реагує алкілтіольна група. Це дозволило синтезувати з препаративними виходами (75—78 %) О-етил-N-алкілмалондітіоаміди (XXXVI). При дії надлишку аміну утворюються N,N'-діал-

кілмалонтіодіаміди (XXXVII). Методом потенціометричного титрування в ДМФА виміряна кислотність О-етил-N-алкілмалонтіодіамідів (XXXVI): для R=CH₃ pK_a = 14.5, для R=C₂H₅ pK_a = 14.2.



При взаємодії тетратіонмалонових естерів CH₂(CS₂Et)₂ з первинними та вторинними аліфатичними амінами утворюються відповідні дитіоаміди, а продуктами реакції з арилами (Ar = Ph, 4-ClC₆H₄) є єнаміни EtS₂CCH=C(NHAr)SEt [21].

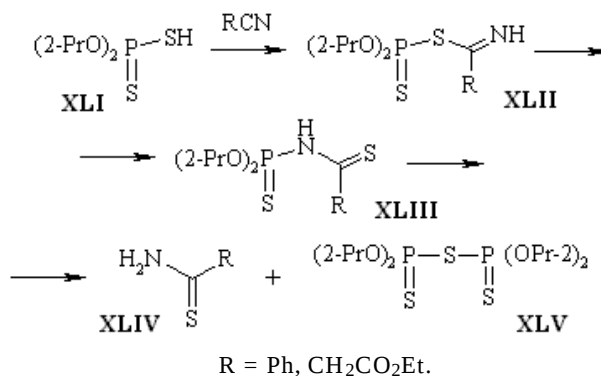
Тіювання малондіамідів і 2-ціанацетамідів. В.А. Бакулєв із співробітниками показали [42, 43], що малондитіоаміди (XL) можна синтезувати тіюванням малондіамідів (XXXVIII) або 2-ціанацетамідів (XXXIX) сульфідом фосфору (V):



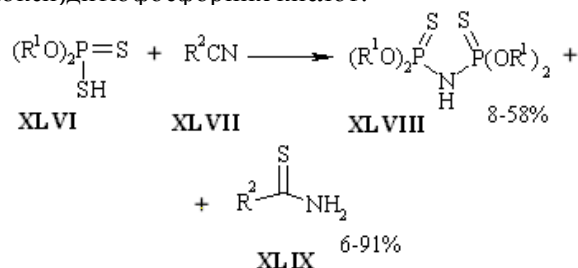
Проте в зв'язку з низькими виходами і відсутністю переваг перед іншими методами цей спосіб не набув розповсюдження.

Реакція (діалкокси)дитіофосфорних кислот з нітрилами. Малонтіоаміди є одними з продуктів реакції (діалкокси)дитіофосфорних кислот з нітрилами [44—46]. Реакцію в усіх випадках здійснювали без розчинника. За даними А.М. Пудовика та співробітників [44] при цьому утворюються тіоаміди (XLIV) та тіопірофосфати (XLV). Автори [44] виділили проміжний продукт перетворення — О,О-діізопропіл-S-(R-імідоїл)дитіофосфат (XLII). Останній зазнає перегрупування в фосфорильований тіоамід (XLIII) з S,N-міграцією тіофосфорильної групи. Сполуки XLII і XLIII, в свою че-

ргу, є тіофосфорильованими агентами і здатні реагувати з другою молекулою дитіокислоти (XLI) з утворенням тіоамідів (XLIV) (вихід до 46 %) і тіопірофосфатів (XLV) (вихід до 50 %):

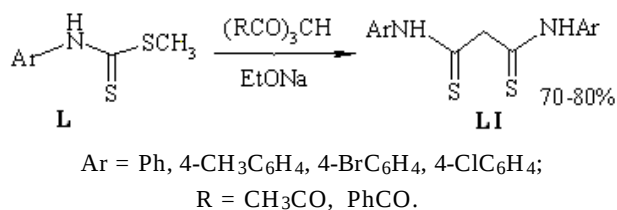


Дещо пізніше [45, 46] при проведенні реакції з цими ж вихідними реагентами був отриманий інший результат. Знайдено, що продуктами трансформації є О,О-діалкілфосфорамідотіоати (XLVIII) і тіоаміди (XLIX), будова яких доведена спектральними засобами. Препаративного значення цей метод не має внаслідок неселективності реакції, низьких виходів тіоамідів (в більшості випадків — менше 30 %) і складності синтезу вихідних (діалкокси)дитіофосфорних кислот:

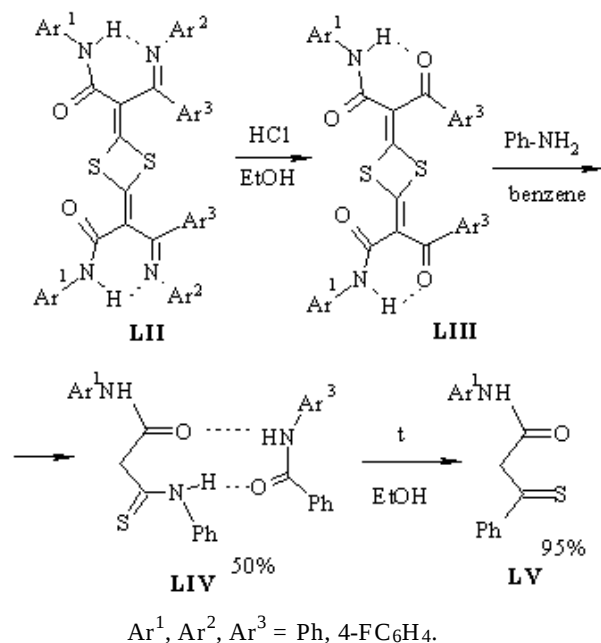


R¹ = CH₃, Et, 2-Pr; R² = Ph, 4-ClC₆H₄, CH₂CO₂CH₃.

Інші методи. Препаративний метод синтезу симетричних дитіоамідів малонової кислоти (LI) був розроблений Р.Г. Дубенко із співробітниками [47]. Він полягає в реакції N-арил-S-метилдитіокарбаматів (L) з триацетилметанами (триацетилметаном, бензоїлдіацетилметаном) в етанолі в присутності етилату натрію:



Несиметричні малонтіоаміди є продуктами двостадійного розщеплення 2,4-біс-[арилкарбамоїл-{(1'-ариліміно-1'-арил)метиліден}метиліден]-1,3-дитіетану (LII) [48]:



Цей спосіб характеризується важкодоступністю вихідних 1,3-дитіетанів (LII) і відсутністю переваг перед наведеними вище методами.

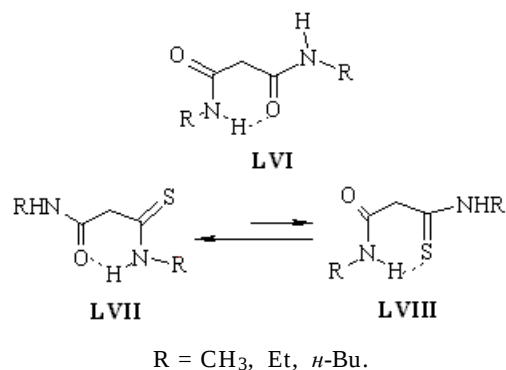
Структурні дослідження

Дослідження структури і конформацій малондитіоамідів та їх комплексів з перехідними металами стало можливим внаслідок використання сучасних фізичних методів встановлення будови органічних сполук — спектроскопії ЯМР ^1H , ІЧ- і Раман-спектроскопії [30, 49—51], а також РСА [30].

Конформаційний аналіз N,N' -діалкіламідів і N,N' -діалкілдітіоамідів маленової кислоти проводився лише в роботі [49]. Дослідження конформаційних форм вищевказаних сполук здійснювалось на основі аналізу їх ІЧ-спектрів, зареєстрованих у CCl_4 .

Показано, що N,N' -діалкіламід маленової кислоти в розчині CCl_4 знаходяться тільки в конформації LVI, яка стабілізована внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{NH}\cdots\text{O}$ [49]. N,N' -Діалкілмалондітіоаміди існують в конфігураціях LVII і LVIII, які також характеризуються наявністю внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Слід зазначити, що конформація LVII є домінуючою, що, ймовірно, пояснюється вищою ос-

новністю кисню в порівнянні з сіркою. N,N' -Діалкілдітіоаміди маленової кислоти в розчині CCl_4 існують і в конформації, стабілізованій внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{NH}\cdots\text{S}$, і в розімкнутій формі з неасоційованими групами NH . В цілому зроблено висновок, що внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $\text{NH}\cdots\text{O}$ міцніший, ніж зв'язок $\text{NH}\cdots\text{S}$, і вклад його в існування того чи іншого конформера вагомий [49].



Комплекси малон(ди)тіоамідів з йонами перехідних металів (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) вивчалися в роботах [30, 50, 51]. Показано, що комплекси нікелю з малондітіоамідом існують в двох ізомерних конформаціях (у співвідношенні 8:2), а комплекси кобальту характеризуються наявністю тільки однієї модифікації [51].

Найінформативнішою з цього циклу статей є робота [30], яка присвячена дослідженню структури малондітіоаміду та його комплексів з паладієм (II) і платиною (II) методами РСА та ІЧ- і Раман-спектроскопії. Показано, що малондітіоамід існує в двох модифікаціях — *цис*- LH_2 і *транс*- LH_2 , які відрізняються кольором та спектральними характеристиками, але мають однакову температуру плавлення. РСА показав, що *цис*- LH_2 кристалізується в просторовій групі $P2_1/c$, а *транс*- LH_2 — в просторовій групі $C2/c$. Особливістю кристалів обох модифікацій малондітіоаміду є наявність міжмолекулярних водневих зв'язків $\text{NH}\cdots\text{S}$ і $\text{NH}\cdots\text{O}$. Відносну стійкість *цис*-конформації автори пояснюють існуванням амід-амід асоціатів, які компенсують вплив дестабілізуючих факторів.

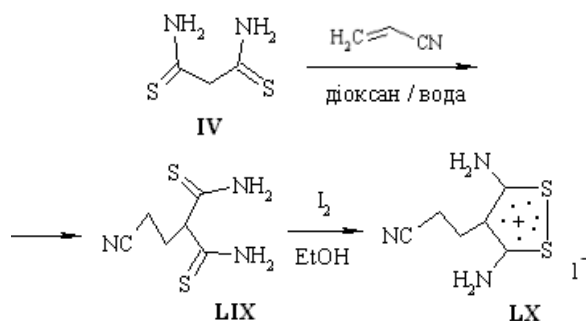
По відношенню до йонів паладію (II) та платини (II) малондітіоамід є монодентатним лігандом, який координується з металом через S-атом. Комплекси малондітіоаміду з солями паладію (II) та платини (II) у співвідношенні 2:1 в кристалічному стані мають квадратну плоску структуру з *транс*-геометрією [30].

Гетероциклізації

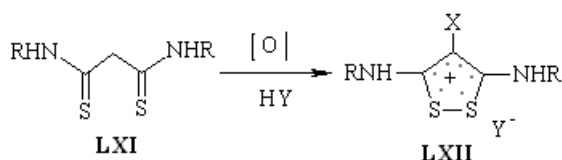
Продуктами гетероциклізації малон(ди)тіоамідів зазвичай є одноядерні гетероцикли. В багатьох випадках вони містять функціональні групи, завдяки чому можливе їх подальше анелювання і формування біциклічних гетеросистем. Описано також і одностадійний синтез із малонтіоамідів біциклів — піроло[3,4-с]піридинів [52] і піразоло[3,4-*b*]піридинів [26], що відкриває нові перспективи для використання малон(ди)тіоамідів у хімії гетероциклічних сполук.

Малон(ди)тіоаміди схильні до внутрішньомолекулярних окиснювальних циклізацій [22, 53], циклоконденсацій з динуклеофілами [33, 54], ді- і триелектрофілами [28, 36, 37, 52, 55–91, 93–98], а також можуть виступати в ролі рециклізаційних реагентів [26, 40]. Саме в такому порядку узагальнено матеріал.

Внутрішньомолекулярна окиснювальна циклізація. В роботі [22] описано 2-(2-ціаноетил)малонотіоамід (LIX), який при дії йоду циклізується до 3,5-діаміно-4-(2-ціанетил)-1,2-дитіолій йодиду (LX):

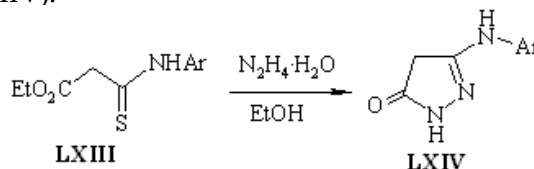


Авторами [53] запропоновано отримувати солі 3,5-діаміно- і 3,5-ди(метиламіно)-1,2-дитіолію (LXII) окисненням (N,N'-диметил)-малондитіоамідів (LXI) перекисом водню або солями заліза (III) у кислому середовищі. Досліджено магнітні моменти, молярну провідність, полярографічні та спектральні характеристики цих сполук. Встановлено, що солі 1,2-дитіолію стабільніші, ніж відповідні солі 4-галоген-1,2-дитіолію.



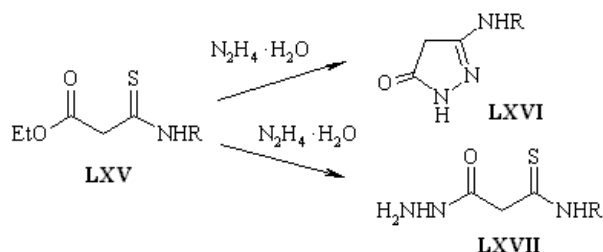
R = H, CH₃; Y = Cl, Br, ClO₄; X = H, Cl, Br;
[O] = H₂O₂, Fe(ClO₄)₃, FeBr₃.

Гетероциклізації з динуклеофілами. G. Barnikow та співробітники вперше показали [33], що продуктами реакції О-етилмалонтіоамідів (LXIII) з гідразингідратом є 3-ариламінопіразолін-5-они (LXIV):



Ar = Ph, 2-CH₃OC₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄.

Важливі результати були отримані при дослідженні реакцій О-етилмалонтіоамідів (LXV) з гідразингідратом [54]. Авторам вдалось виділити як піразолін-5-они (LXVI), так N-алкілтіокарбамоїлацетагідрозиди (LXVII) (R = 2-Pr, Bu, 2-Bu, *i*-Bu). Останні, ймовірно, є проміжними продуктами гетероциклізації. На думку авторів, ці сполуки стійкі внаслідок просторової віддаленості груп C=S і NH–NH₂. З нашої точки зору, більш імовірним поясненням їх стабільності є екранування тіоамідного С-атома розгалуженими алкільними замісниками. Ці дані свідчать про те, що першою стадією гетероциклізації є атака нуклеофілом карбонільної, а не тіокарбонільної групи.



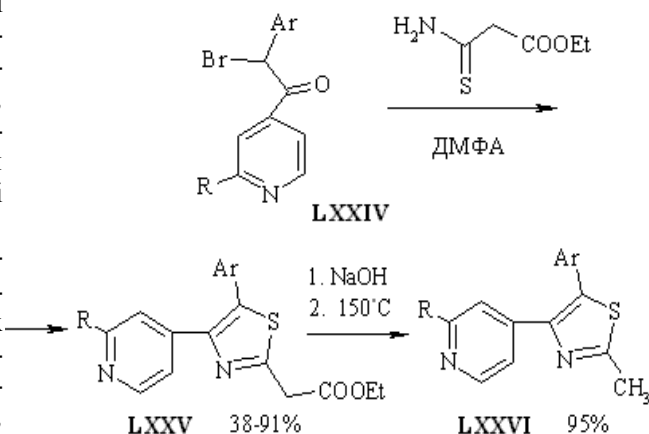
R = CH₃, Et, 2-Pr, Bu, 2-Bu, *i*-Bu.

Гетероциклізації з діелектрофілами. Гетероциклізації малон(ди)тіоамідів з діелектрофілами займають провідне місце серед реакцій цих сполук. Ці перетворення доречно класифікувати за схемами циклоприєднання в такому порядку: [3+2]-циклоконденсації (реакції з α-галогенкарбонільними сполуками та ацетилендикарбоновим естером [28, 36, 37, 55–68]), циклізації з бензолсульфонілазидом [42, 43, 69–71], [3+3]-циклоконденсації (реакції з сполуками, які містять активований подвійний зв'язок [26, 72–91]), [4+2]-гетероциклізації [92, 93], [5+1]-циклізації (реакції з похідними ацетилену та формиатної кислоти [27, 81, 94–97]).

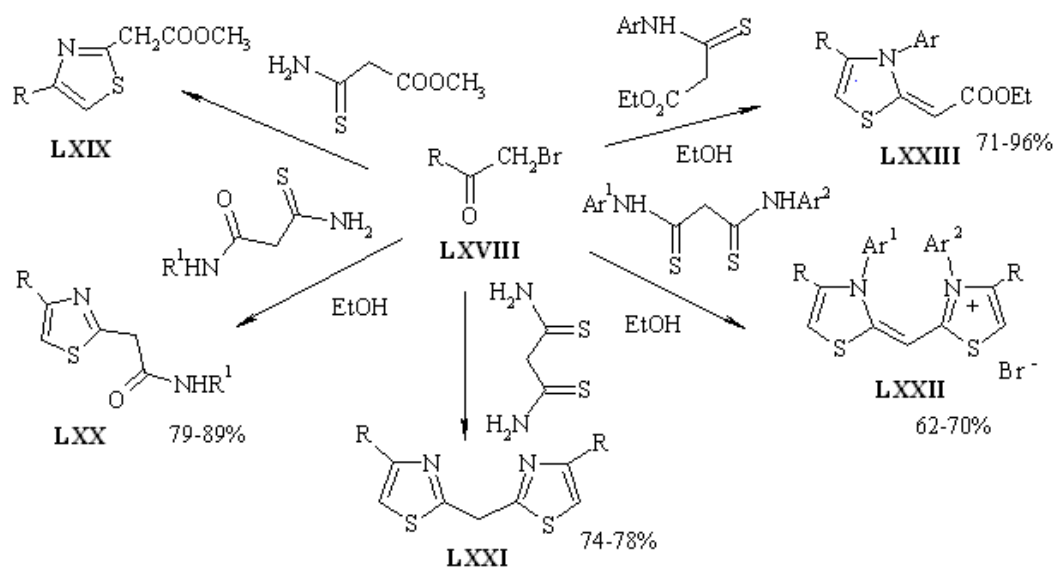
Циклоконденсації з α -галогенкарбонільними сполуками. Циклізації малон(ди)тіоамідів з α -галогенкарбонільними сполуками (конденсація за Ганчем) були темою для досліджень у цілому ряді статей [28, 36, 37, 55—65]. Якщо перші роботи були присвячені знаходженню умов для перебігу реакцій малонтіоамідів з α -галогенкетонами [28, 36, 37, 55, 56], то наступним етапом стало дослідження схильності тіазолів до комплексоутворення [57], їх електроноакцепторної здатності [58, 59] і біологічної дії [60—65].

Результати гетероциклізацій малондітіоамідів та похідних малонтіоаміду з α -галогенкарбонільними сполуками (LXVIII), описаних у статтях [28, 36, 37, 55—59], наведено нижче на схемі. Як вихідні сполуки використовувались О-етилмалонтіоамід [28], N-Ar¹-N'-Ar²-малондітіоамід [36, 37], N-арил-О-етилмалонтіоамід [55], N-R-малонтіоамід [56], малондітіоамід [57—59]. За участю активної метиленової групи тіазолів (LXX) і (LXXI) були отримані похідні в реакціях, відповідно, з солями арилідіазонію та нітрозобензолом [56] і альдегідами, солями арилідіазонію та азотистою кислотою [59]:

ацетамідами за реакцією Ганча отримали нові тіазоли (LXXV) та їх похідні (LXXVI), які проявили високу антиартритну дію:



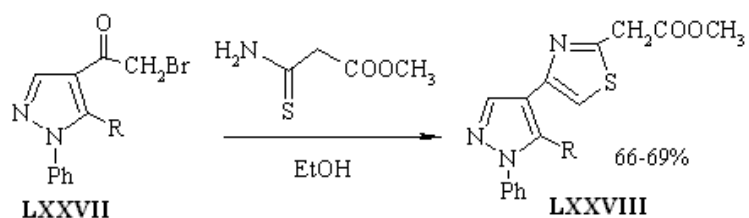
R = H, CH₃, NH₂, Cl, AcNH, C₂H₅CONH, PrCONH, PhCH₂CONH, PhCONH, PhCH₂NH;
 Ar = Ph, 3-CH₃C₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 3-CH₃OC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-FC₆H₄, 3-CF₃C₆H₄.



R = H, CH₃, Ph, 4-NO₂C₆H₄, CH₂CO₂Et; Ar¹ = Ph, 4-CH₃OC₆H₄, 4-EtOC₆H₄, 2-EtOC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-H₂NSO₂C₆H₄; Ar² = Ph, 2-CH₃C₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-H₂NSO₂C₆H₄, 4-HOCC₆H₄.

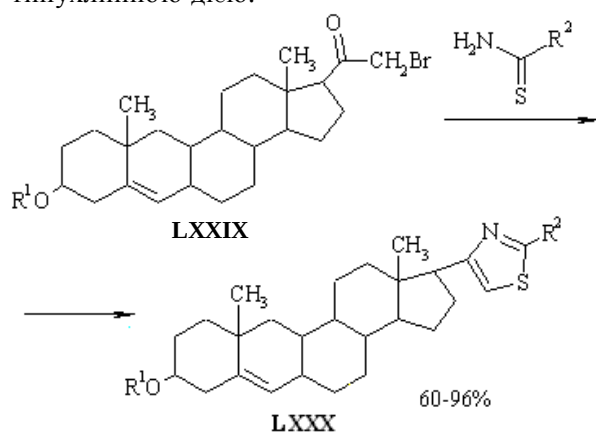
З метою цілеспрямованого синтезу тіазолів, які мають високу біологічну активність, було синтезовано ряд вихідних α -галогенкарбонільних сполук оригінальної будови [60—65]. В результаті такого підходу [60] взаємодією 1-(арил)-2-(2-R1-4'-піридил)етанонів (LXXIV) з етоксикарбонілтіо-

конденсацією метоксикарбонілтіоацетаміду з (1-феніл-5-R-піразол-4-іл)-бромметилкетонами (LXXVII) були синтезовані 2-(метоксикарбонілметил)-4-(1-феніл-5-R-піразол-4-іл)тіазоли (LXXVIII). Ці сполуки виявили протизапальні властивості [61].



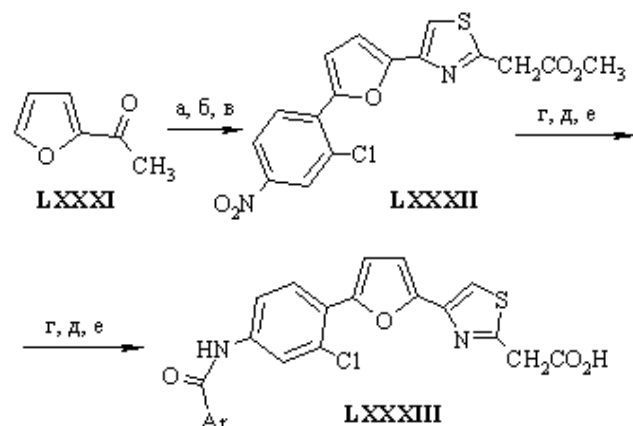
R = H, CH₃.

У роботі [64] наведено синтез і оцінку анти-метаболічної дії тіазолів стероїдної будови сполук (LXXX), отриманих реакцією галогенкетонів (LXXIX) з тіоамідами в спиртах та ДМФА. Тіазоли (LXXX) характеризуються високою протипухлинною дією.



R¹ = H, Ac; R² = CH₃, NH₂, Ph, CO₂Et, CH₂CO₂Et.

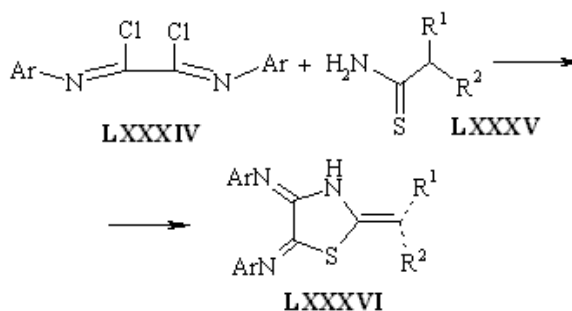
Авторами роботи [65] шестистадійним перетворенням були синтезовані похідні 4-(фуран-2-іл)тіазолу (LXXXIII) — перші представники нового класу інгібіторів гепарази:



Ar = Ph, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 4-CF₃OC₆H₄;

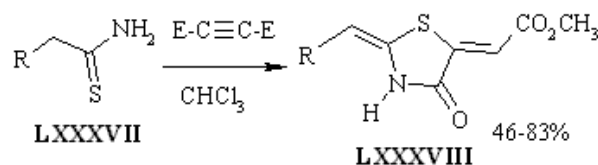
- а) 4-нітро-2-хлоранілін, NaNO₂, CuCl₂, HCl;
- б) ТВАВr₃, AcOH, CH₂Cl₂;
- в) H₂NC(S)CH₂CO₂CH₃, 2-PrOH;
- г) Zn, AcOH; д) ArCOCl, Py;
- е) NaOH, H₂O, CH₃OH.

Близькою до реакції Ганча є конденсація *біс*-імідоїлхлоридів (LXXXIV) з тіоамідами (LXXXV) [66], яка приводить до похідних тіазолідину (LXXXVI). Будова останніх вивчалась методами спектроскопії ЯМР ¹H та ¹³C.



R¹ = H, CO₂Et, CN, CH₃CO; R² = CO₂Et, CONH₂, CN, C(S)NHPh.

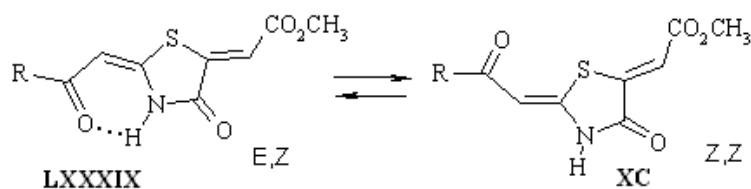
Гетероциклізації з ацетилендикарбоновим естером. Циклізації тіоамідів (LXXXVII), які містять активну метиленову групу, з ацетилендикарбоновим естером досліджувались В.С. Берсеневою і Ю.Ю. Моржеріним в роботах [67, 68].



E = CO₂CH₃; R = CN, CON(CH₃)₂, CO₂C₂H₅, CONHPh, CONHCH₂Ph, CONH(2,6-Cl₂C₆H₃), CONH(2,4,6-Cl₂C₆H₂), CONH(2-CH₃C₆H₄), CONH(2-CH₃OC₆H₄), CONH(3-CH₃OC₆H₄), CONH(4-CH₃OC₆H₄), CO-N(CH₂)₄O, CON(CH₂CH₂)₂N, CONHCH₃, CONHC₆H₁₁, CONH(4-FC₆H₄), CONH(2-FC₆H₄).

За цієї реакцією отримано нові похідні тіазолідин-4-ону (LXXXVIII) і показано, що вони існують у вигляді *E,Z*- (LXXXIX) і *Z,Z*-ізомерів (XC) або їх суміші [67]. З'ясовано, що спочатку утворюються *E,Z*-ізомери (LXXXIX), які потім трансформуються в *Z,Z*-ізомери (XC). Ізомеризації зазнають усі перераховані тіоаміди. Так, нагрівання

(LXXXIX) ($R = \text{OEt}$) в етанолі (ДМСО) приводить до утворення ізомера (XC) (за 7 днів — конверсія 20 %). Слід зазначити, що не завжди вдається розділити ізомери LXXXIX і XC, що є результатом низького бар'єру інверсії. Ізомеризація відбувається за рахунок обертання частин молекули відносно екзоциклічного подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}^2$. Цей факт пояснюється тим, що фрагмент $\text{R}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}$ можна вважати енаміновим. Існування ізомерів LXXXIX і XC доведено методами спектроскопії ЯМР ^1H , ^{13}C та ТСХ. Крім того, конфігурація ізомера XC вивчалась методом 1D NOE експерименту. На нашу думку, структуру цих сполук було б доцільно дослідити також методом PCA.



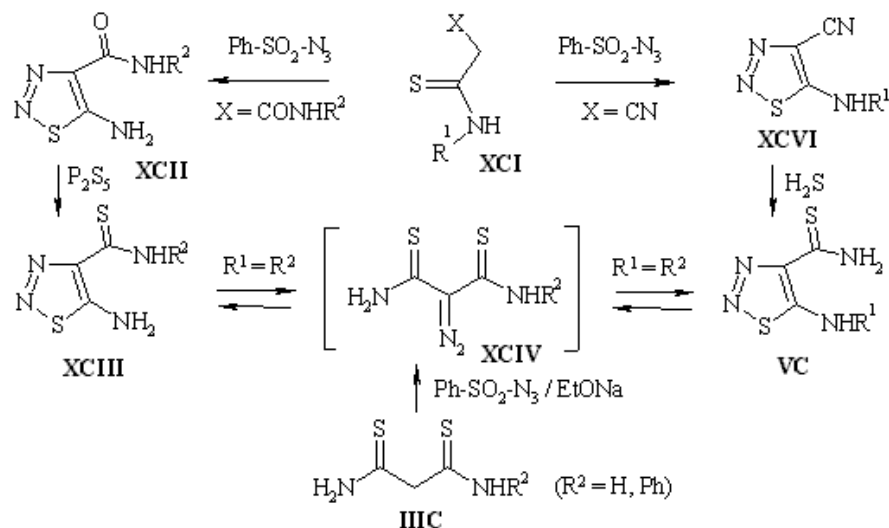
$R = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OEt}, (2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NH}, (2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH},$
 $(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{NH}, \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}.$

У статті [68] з'ясовано вплив природи замісників на положення рівноваги ізомерів LXXXIX і XC. Виявлено, що електродонорні замісники стабілізують E,Z -форму, а електроакцепторні — Z,Z -конфігурацію. На співвідношення $Z,Z/E,Z$ -форм впливають і стеричні фактори [68]. Так, у випадку $R = (2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NHCO}, (2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NHCO},$

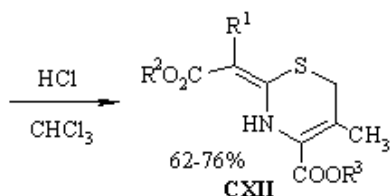
$\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$, рівновага практично повністю зміщена у бік Z,Z -ізомера. Природа розчинника також впливає на співвідношення $Z,Z/E,Z$ -форм: у хлороформі зростає відсоток E,Z -форми, а в ДМСО — Z,Z -конфігурації. Це свідчить про розрив внутрішньомолекулярного водневого зв'язку $\text{NH}\cdots\text{C}=\text{O}$ і, ймовірно, про утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між полярним розчинником (ДМСО) і тiazолідин-4-оном (XC).

Циклізації з бензолсульфонілазидом. У роботах Е.Ф. Данкової та В.А. Бакулева досліджувалась взаємодія 2-ціантіоацетамідів, малонтіоамідів та їх похідних з бензолсульфонілазидом [42, 43, 69—71], який є "переносником" 1,2-діелектрофільного фрагменту — діазогрупи. З'ясовано [42, 43, 69, 70], що продуктами цих реакцій є 5-аміно-4-ціано-1,2,3-тіадіазоли (XCVI) та 5-аміно-4-карбамоіл-1,2,3-тіадіазоли (XCII). 1,2,3-Тіадіазоли XCII і XCVI при дії тіонуючих реагентів — сульфиду фосфору (V) і сірководню — перетворюються в тіадіазоли XCIII і VC, що існують у вигляді рівноважної суміші. Ці трансформації відбуваються через утворення проміжних α -діазотіоацетамідів (XCIV). Зазвичай утворюється суміш 1,2,3-тіадіазолів XCIII і VC (див. схему нижче).

Пізніше [71] малонтіоаміди (IIC) були використані для синтезу S-метилтіоїмідатів (IC) і гідрохлоридів N-заміщених ацетамідинів (C). У реакції останніх з бензолсульфонілазидом генеруються N-заміщені діазоацетамідини CI і CII, які є про-

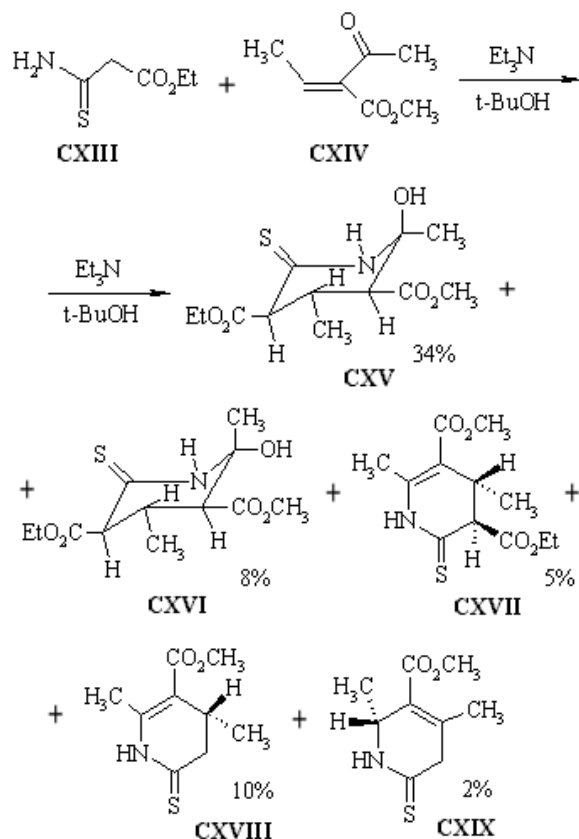


$R^1, R^2 = \text{H}, \text{CH}_3, n\text{-Bu}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{Ph}, 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, \text{COCH}_3, 2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2.$



$R^1 = \text{H}, \text{CO}_2\text{CH}_3$; $R^2 = \text{CH}_3, m\text{-Bu}$; $R^3 = \text{CH}_3, \text{Et}, \text{PhCH}_2$.

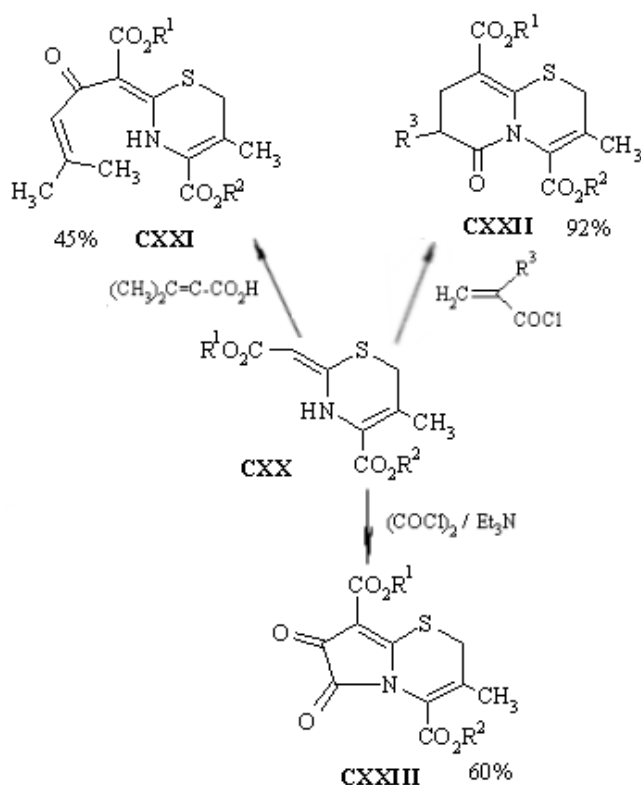
У трет-бутанолі реакція α -(алкоксикарбоніл)-тіоацетамідів (CXIII) з 1-метил- α -оксо- β -метиліденбутиратом (CXIV) перебігає неселективно, з утворенням суміші п'яти продуктів (CXV–CXIX) — похідних дигідропіридин-2-тіону [74]. Останні були розділені колонковою хроматографією. Будова сполук CXV–CXIX доведена спектроскопічними методами (ЯМР ^1H , ІЧ, УФ), мас-спектрометрією та PCA.



Було також показано [75], що 2-метиліден-6H-1,3-тіазини (CXX) здатні ацилюватися 3,3-диметилакриловою кислотою по атому вуглецю ендациклічного подвійного зв'язку або ацилюватися хлорангідридом 2-(фталімідоїл)акрилової кислоти. Продуктами цих реакцій є, відповідно, по-

хідні 2-метиліден-6H-1,3-тіазини (CXXI) і 7,8-дигідро-2H,6H-піридо[2,1-b][1,3]тіазин-6-ону (CXXII). Слід відзначити чутливість напрямку реакції до стеричних перешкод, якими є метильні групи вихідної 3,3-диметилакрилової кислоти.

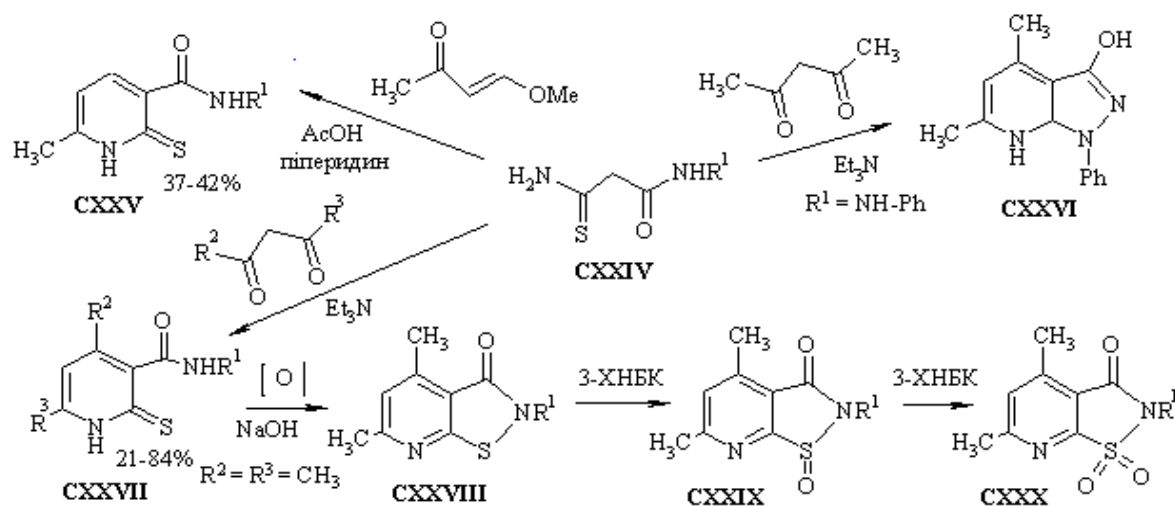
Взаємодією α -(алкоксикарбоніл)-тіоацетамідів з α -оксо- β -метиліденбутиратами був синтезований 6H-1,3-тіазин (CXX) [76], який при дії оксалілхлориду циклоаціюється до 6,7-дигідро-2H-піроло[2,1-b][1,3]тіазин-6,7-діонів (CXXIII) — γ -лактамів із структурою, подібною до будови пеніциліну та цефалоспорино. Перебіг реакцій [75, 76] пояснюється наявністю реакційноздатного енамінового фрагменту в структурі вихідних 1,3-тіазинів CXX.



$R^1 = \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}$; $R^2 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;
 $R^3 = \text{фталімід}$.

Слід також зазначити, що 6H-1,3-тіазини CXX використовувались як об'єкти для фотохімічних досліджень [77, 78].

Гетероциклізації малонтіюдіамідів (CXXIV) із (2-метоксивініл)метилкетонем, 1,3,5-тріазиним, а також ацетилацетонем і α, α, α -трифторацетилацетонем (які за рахунок енольної форми можна вважати α -ненасиченими кетонами) досліджувались у роботі [26]. Встановлено, що ці реакції відбува-



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{PhCH}_2, (\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}, \text{Ph}, \text{PhCH}_2\text{O}, 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{CF}_3$; $[\text{O}] = \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{I}_2$.

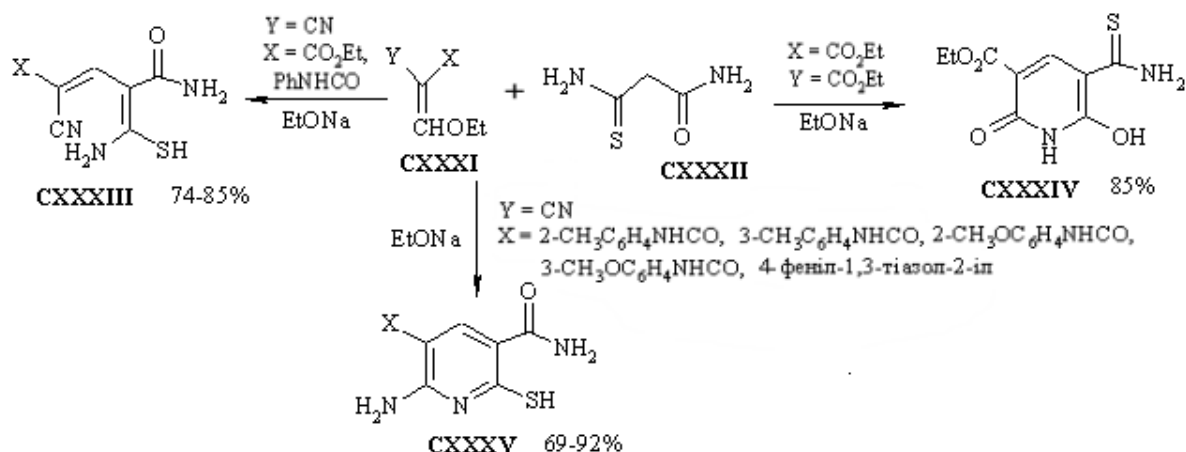
ються за участю тіоамідної та активної метиленової груп вихідних малонтіодіамідів з утворенням 2-тіоксо-1,2-дигідропіридин-3-карбоксамідів (CXXXV і CXXXVII). Натомість продуктом циклоконденсації монотіомалонгідрозиду CXXXIV ($\text{R}^1 = \text{NHNH}_2$) з ацетилацетоном є 4,6-диметил-3-гідрокси-1-феніл-1*H*-піразоло[3,4-*b*]піридин (CXXXVI). Піридин-2-тіони CXXXVII здатні окиснюватися йодом та гексаціанофератом (III) калію до 3-оксо-2,3-дигідроізотіазоло-[5,4-*b*]піридинів (CXXXVIII). Останні при дії метахлорнадбензойної кислоти (3-ХНБК) у дихлорметані окиснюються в 3-оксо-2,3-дигідроізотіазоло[5,4-*b*]піридин-1-оксид (CXXXIX) та 3-оксо-2,3-дигідроізотіазоло-[5,4-*b*]піридин-1,1-діоксид (CXXX) (схема наведена вище).

В.Д. Дяченко із співробітниками вивчав вплив будови α -ненасичених сполук на напрямки їх циклізацій з малонтіодіамідами [79—81] та (алкок-

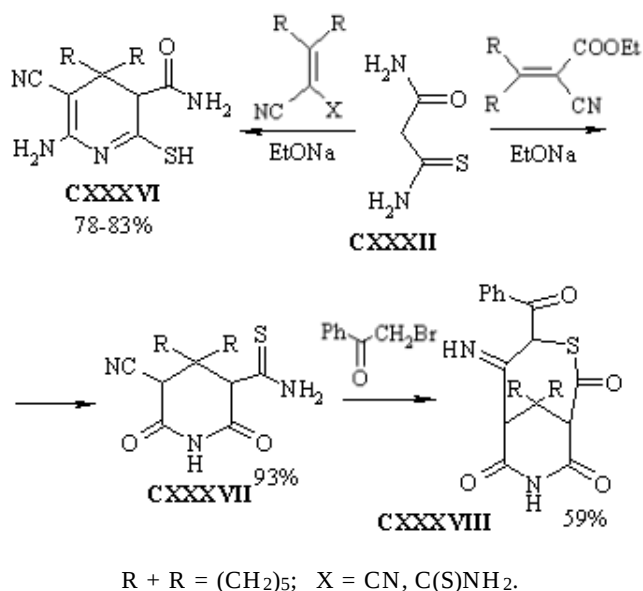
сикарбоніл)тіоацетамідами [82]. При цьому конденсацією похідних 3-етоксипропенової кислоти (CXXXI) з малонтіодіамідом (CXXXII) були синтезовані халькогенопіридини (CXXXIV, CXXXV) і поліфункціональнозаміщені дієни (CXXXIII) [79] (див. схему нижче).

Утворення дієнів CXXXIII засвідчує, що першою стадією циклізації є нуклеофільне заміщення етоксильної групи сполук CXXXI аніоном, який утворюється з малонтіоамідів CXXXII у присутності основи. В залежності від наявності у вихідних ненасичених сполуках складноестерної, нітрильної або карбамоїльної групи циклізація відбувається по N-атому тіоамідної або амідної групи. Цей факт може бути пояснений, імовірно, спорідненістю складноестерної групи до амідної, а нітрильної — до тіоамідної групи.

Подібні закономірності спостерігались і при

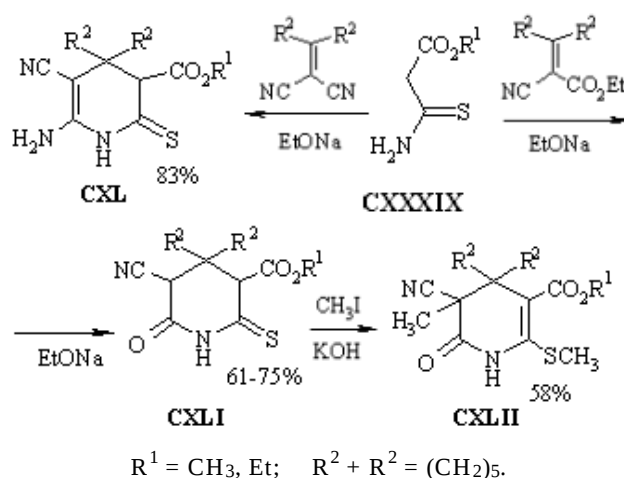


взаємодії малонтіодіаміду з 2-(циклогексиліден)-2-ціантіоацетамідом (циклогексиліденмалонодинітрилом) і циклогексиліденціанооцтовим естером у присутності етилату натрію. Це приводило, відповідно, до 6-аміно-3-карбамоїл-5-ціано-3,4-дигідропіридин-2-тіолу (CXXXVI) і 3-тіокарбамоїл-5-ціано-4-спіроциклогексанпепіридин-2,6-діону (CXXXVII) [80]. Останній в реакції з бромацетофеноном перетворюється в каркасну сполуку — 5-бензоїл-5-іміно-10-спіроциклогексан-8-аза-3-тіабіцикло[1,3,4]декан-2,7,9-трион (CXXXVIII).

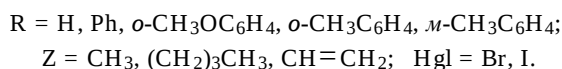
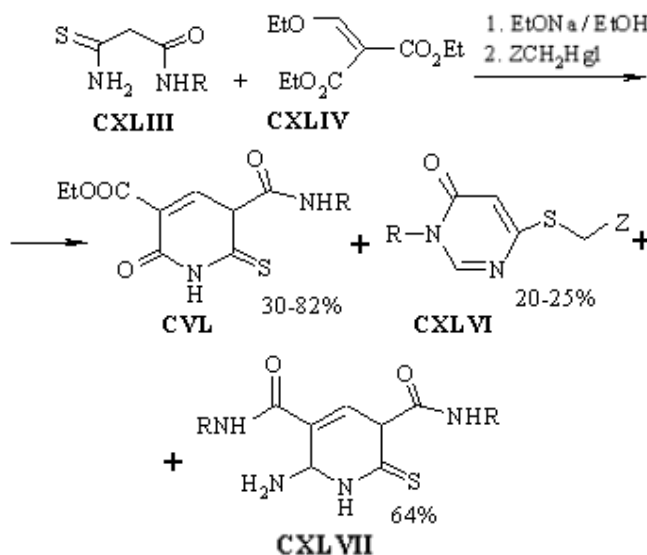


Ці ж автори досліджували взаємодію (алкоксикарбоніл)тіоацетамідів (CXXXIX) з метил-2-ціано-2-циклогексиліденацетатом та 2-циклогексиліденмалонодинітрилом [82]. Слід зазначити, що при використанні як субстратів (алкоксикарбоніл)тіоацетамідів в обох випадках циклізація відбувається за участю тіоамідної, а не складноестерної групи. Тому продуктами цих реакцій є 6-аміно-3-(карбамоїл)-4-спіроциклогексан-5-ціано-3,4-дигідро-2H-піридин-2-тіони (CXL) і 6-оксо-4-спіроциклогексан-5-ціано-3-(алкоксикарбоніл)піперидин-2-тіони (CXLI). Останні в лужному середовищі алкілюються по S- та по C⁵-атомах з утворенням дигідропіридинів (CXLIІ), структура яких доведена методом РСА. Напрямок алкілювання вказує на високу кислотність метинової групи C-5 сполук (CXLI) (див. схему вище).

У циклоконденсаціях малонтіоамідів (CXLIII) з діетилетоксиметиленмалонатом (ДЕЕМ) (CXLIV), етоксигрупа якого є вираженим нуклеофугом, спостерігався перебіг реакції за трьома напрямками



[81]. При еквімолярній кількості вихідних реагентів ДЕЕМ реагує з малонтіоамідами за схемами [3+3]- і [5+1]-циклізацій з утворенням, відповідно, похідних 1,2,5,6-тетрагідро-6-тіокспіридин-2-ону (CVL) (домінуючий продукт) і 1-Р-5,6-дигідропіримідин-6-ону (CXLI VI). При подвійному надлишку малонтіоаміду ДЕЕМ виступає як переносник метинового фрагменту, в результаті чого за схемою [3+2+1]-циклізації утворюються 2-аміно-1,2,5,6-тетрагідропіридин-6-тіони (CXLI VII):

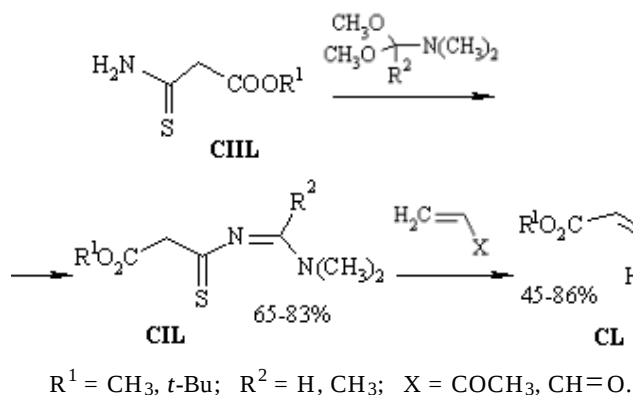


Значний теоретичний та практичний інтерес представляють роботи А. Краузе та співробітників [83—87], в яких досліджувались циклоконденсації монотіомалондіамідів з халконами та з гідро-

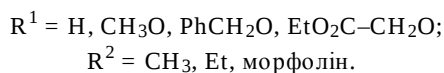
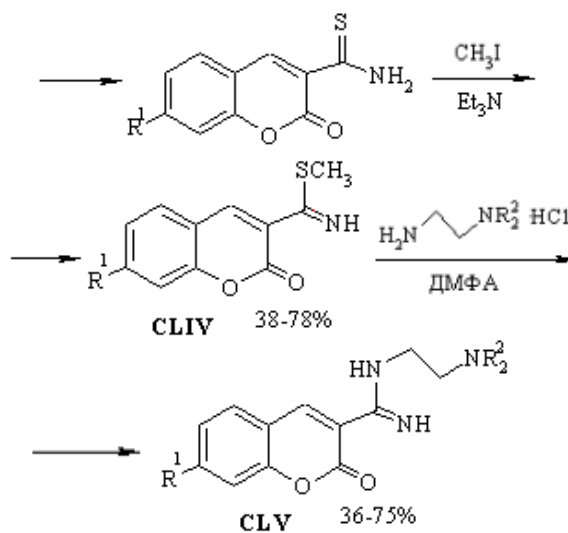
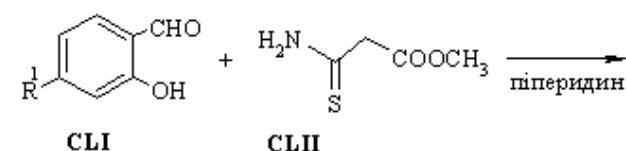
хлоридом N,N-диметил-[N-(3-диметиламіно-2-піридин-4'-іл)проп-2-енілден]-амонійхлориду. Проте ця група реакцій, так само як і синтези піридин-2-халькогенонів з похідних α -ненасичених нітрилів [88—91], докладно проаналізована в оглядах [4, 6—11].

У цілому можна зробити висновок, що в малонтіодіадах тіоамідна група, яка характеризується вищою кислотністю порівняно з амідною [98], є більш реакційноздатною. Це явище пояснюється тим, що в присутності основи малонтіоаміди, які фактично є СН-кислотами, можуть елінувати протон, генеруючи при цьому аніони, в яких негативний заряд розосереджений між О-, N- та S-атомами. Але найбільша електронна густина, ймовірно, знаходиться на S-атомі, що і сприяє електрофільній атаці саме по тіоамідній частині малонтіоамідів.

[4+2]-Циклоконденсації. α -Тіокарбамоїлацетати (CIIЛ) є вихідними сполуками для синтезу тіоацилформамідинів (CIIЛ) [92]. На відміну від α -тіокарбамоїлацетатів, тіоацилформамідини (CIIЛ) реагують з α -ненасиченими реагентами — вінілметилкетонем і акролеїном — за схемою [4+2]-циклізації, що приводить до 6Н-1,3-тіазинів CL [92]:

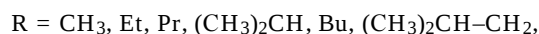
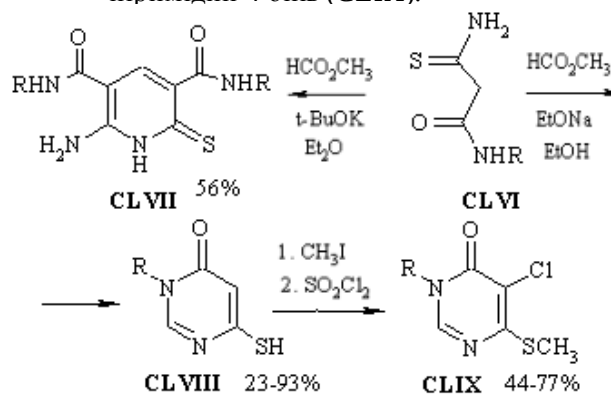


У роботі [93] повідомлялось про покращений тристадійний метод синтезу N-(2-діалкіламіноетил)-2-оксо-2H-1-бензопіран-3-карбоксамідинів (CLV) із 4-R¹-2-саліцилового альдегіду (CLI) та α -тіокарбамоїлацетатів (CIIЛ). 2-Оксо-2H-1-бензопірани (CLV) є перспективними реагентами для синтезу біциклічних гетеросистем, але їх можливості в роботі [93] не розкрито.



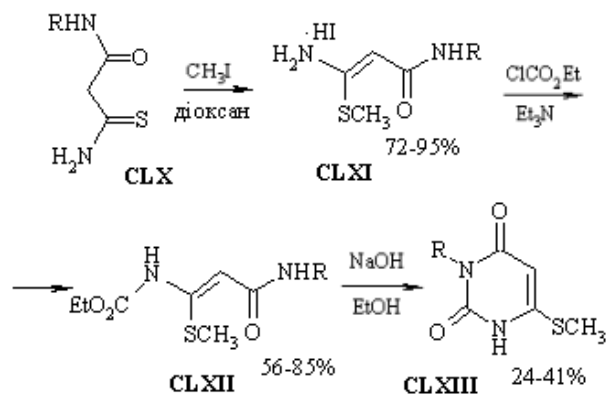
[5+1]-Циклоконденсації з метилформіатом і похідними ацетилену. Малонтіодіаміди і малондитіоаміди можуть конденсуватися з електрофільними реагентами за схемою [5+1]-циклізації. Вказані вище субстрати, в залежності від умов реакції, виступають як N,N- або S,S-динуклеофіли. Циклізації першого типу розглядаються в статтях [27, 81], другого — в [94—97].

Так, К. Sasse в роботі [27] показав, що малонтіоаміди (CLVI) реагують з метилформіатом, в залежності від сили основи, за схемою [3+2+1]- або [5+1]-циклізації. Продуктами цих реакцій є, відповідно, піридин-2-тіони (CLVII) та піримідин-4-они (CLVIII). Останні алкілюються метилйодидом і хлоруються сульфурилхлоридом з утворенням 6-метилтіо-5-хлор-3-R-4H-піримідин-4-онів (CLIX):



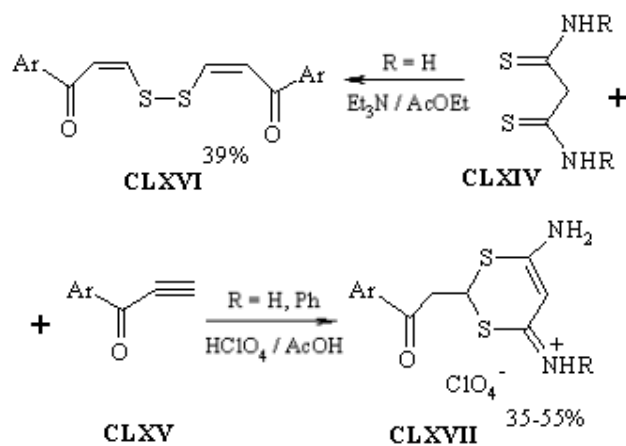
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, C_6H_{11} , Ph, Ph-CH-CH₃, (2-фурфурил)-метилен.

Цим же автором було запропоновано використовувати малондітіаміди (CLX) для синтезу гідройодидів 3-аміно-3-метилтіо-2-пропенамідів (CLXI), які циклізуються з хлорформіатом у 6-метилтіо-3-R-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-2,4-діони (CLXIII):



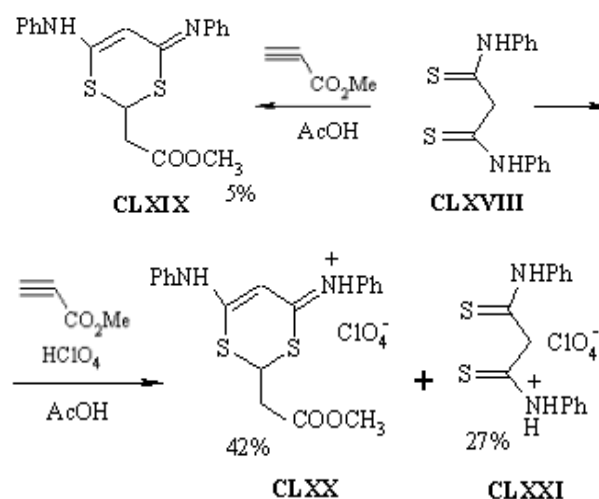
R = Et, Pr, (CH₃)₂CH, Bu, (CH₃)₂CH-CH₂, Et₂CHCH₃.

У циклі досліджень гетероциклізацій малондітіоамідів (CLXIV) з похідними ацетилену, виконаному А.С. Нахманович із співробітниками [94—97], показано, що продуктами їх взаємодії з α -ацетиленовими кетонами (бензоїл- і теноїл-2-ацетиленом) (CLXV) у присутності еквімолярної кількості HClO_4 в оцтовій кислоті є перхлорати 4-аміно-2-ацилметил-1,3-дитіїн-6-R-імінію (CLXVII). За наявності триетиламіну циклізація α -ацетиленових кетонів з малондітіоамідами не спостерігається [96], і єдиним продуктом реакції є *bis*-(бензоїлвініл)дисульфід (CLXVI):



R = H, Ph; Ar = Ph, 2-тієніл.

Недавно [97] встановлено, що малондітіоанлід (CLXVIII) реагує з метилпропіолатом в оцтовій кислоті у присутності надлишку перхлоратної кислоти з утворенням двох сполук — перхлорату 4-ариламіно-2-метоксикарбонілметилєн-1,3-дитіїніл-6-фенілімінію (CLXX) (домінуючий продукт) і перхлорату дитіомалондіанілід (CLXXI) (побічний продукт). Зазначається, що за відсутності хлорної кислоти продуктом реакції є лише 4-арил-аміно-2-метоксикарбонілметилєн-6-феніліміно-1,3-дитіїн (CLXIX) з виходом усього 5%.

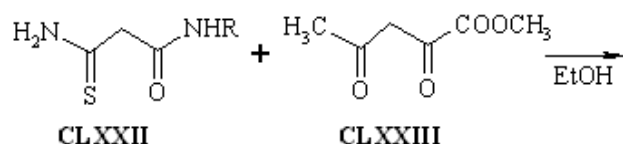


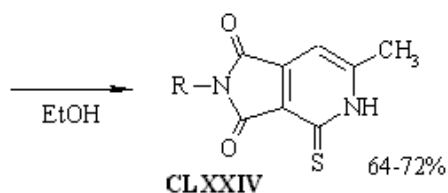
Можна зробити висновок, що напрямок [5+1]-циклізації залежить від наявності основи (кислоти) в реакційному розчині: в основному середовищі електрофільні реакції перебігають за участю N,C- і N,N-атомів малондітіоамідів, тоді як в кислому середовищі — за участю S,S-атомів малондітіоамідів.

Про використання малондітіоамідів як N-C-C-S синтез-блоків у літературі не повідомлялось.

Гетероциклізації з триелектрофілами. Автори [52] використали наявність трьох електрофільних центрів метилацетилпірувата (CLXXIII) і трьох нуклеофільних центрів малондітіоамідів (CLXXII) для одностадійного синтезу 4-тіоксопіроло[3,4-c]-піридинів (CLXXIV).

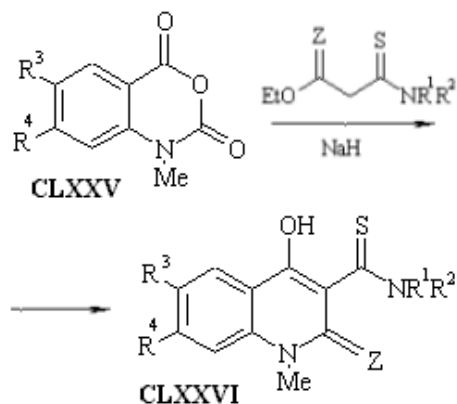
Ця реакція свідчить про значний синтетичний потенціал малон(ди)тіоамідів.





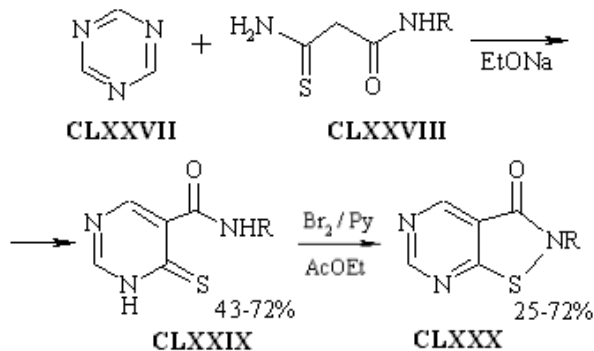
R = H, CH₃, Bu, 4-CH₃OC₆H₄, 2,4-(CH₃)₂C₆H₃.

Рециклізація. На відміну від гетероциклізацій, рециклізація за участю малон(ди)тіоамідів приділялось мало уваги. Нечисленні приклади таких процесів наведено в роботах [26, 40]. Встановлено, що етоксикарбонілтіоацетаміди реагують з 1-метил-1,4-дигідро-2Н-3,1-бензоксазін-2,4-діонами (CLXXV) з утворенням хінолін-3-карботіоамідів (CLXXVI), які були протестовані як імуномодулюючі агенти [40]:



Z = S, O; R¹ = Ph; R² = CH₃; R³ = H, CH₃, CH₃S, CH₃O, Cl, Br; R⁴ = H, Cl.

Показано, що 1,3,5-триазин (CLXXVII) при дії малонтіоамідів (CLXXVIII) рециклізується в 5-карбамоїлпіримідин-4-тіоні (CLXXIX), які окис-



R = H, CH₃, *n*-C₆H₁₃, C₆H₁₁, PhCH₂, (CH₂)₂N(CH₂)₄O, Ph, PhCH₂O, 4-CH₃OC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 3-CF₃C₆H₄.

нюються бромом до 3-оксо-2,3-дигідроізотіазоло[5,4-*d*]піримідинів (CLXXX) [26].

Таким чином, нами узагальнено і систематизовано літературні джерела за методами синтезу, структурою та гетероциклізаціями малон(ди)тіоамідів. Наведена інформація свідчить, що малон(ди)тіоаміди є цінними вихідними реагентами для отримання гетероциклів. Проте можна зробити висновок, що синтетичний потенціал малон(ди)тіоамідів розкрито ще далеко не повністю. Рециклізація, синтези (зокрема, одностадійні) полігетероциклічних сполук — ці напрямки хімії малон(ди)тіоамідів залишаються фактично невивченими.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены и проанализированы методы синтеза, структура и конформации, а также гетероцикллизации тио- и дитиоамидов малоновой кислоты. Приведена также информация о биологической активности гетероциклов, полученных из этих тиоамидов.

SUMMARY. The synthesis methods, structure, conformations and also ring formation of thio- and dithiomalonamides are considered and analysed. The data on the biological activity of the synthesized heterocycles are presented.

1. Брицун В.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2007. -**9**. -С.1283—1313.
2. Борисевич А.М., Брицун В.М., Лозинський М.О. // Журн. орган. та фарм. хімії. -2006. -**4**, № 15. -С. 3—19.
3. Данилкина Н.А., Михайлов Л.Е., Ивин Б.А. // Журн. орган. химии. -2006. -**42**. -С. 807—838.
4. Jagodzinski T.S. // Chem. Rev. -2003. -**103**. -P. 197—227.
5. Sabnis R.W., Rangnekar D.W., Sonawane N.D. // J. Heterocycl. Chem. -1999. -**36**. -P. 333—345.
6. Литвинов В.П. // Успехи химии. -2006. -**75**. -С. 645—665.
7. Литвинов В.П. // Там же. -1999. -**68**. -С. 817—844.
8. Литвинов В.П., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -1999. -**5**. -С. 579—609.
9. Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. Хим. -1998. -**11**. -С. 2123—2141.
10. Riad B.Y., Abdallah M.N., Sadek E.A. // Heterocycles. -1987. -**26**. -P. 205—238.
11. Abdel-Galil F.M., Sherif Sh.M., Elnagdi M.H. // Ibid. -1986. -**24**. -P. 2023—2048.
12. Hartke K. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. -1991. -**58**. -P. 223—253.
13. Raap R. // Can. J. Chem. -1968. -**46**. -P. 2255—2261.
14. Hartke K., Kraska A. // Arch. Pharm. -1993. -**326**. -P. 57—60.
15. Hartke K., Afrashteh A. // Ibid. -1988. -**321**. -P. 903—907.
16. Barnikow G., Strickmann G. // Z. Chem. -1968. -**8**. -S. 335—338.
17. Hartke K., Brutsche A., Gerber H.D. // Ann. Chem.

- 1992. -9. -S. 927—932.
18. Scheithauer S., Mayer R. // Chem. Ber. -1967. -**100**. -S. 1413—1427.
 19. Hartke K., Hoffman R. // Ann. Chem. -1980. -**4**. -S. 483—493.
 20. Hartke K., Muller H.G. // Arch. Pharm. -1988. -**321**. -P. 863—871.
 21. Afrashteh A., Hartke K. // Ibid. -1988. -**321**. -P. 909—912.
 22. Schmidt U. // Chem. Ber. -1959. -**92**. -S. 1171—1176.
 23. Eilingsfeld H., Patsch M., Scheuermann H. // Ger. 1,270,551 (1968).
 24. Eilingsfeld H., Patsch M. // Angew. Chem. -1969. -**81**. -S. 741—743.
 25. McCall M.A. // J. Org. Chem. -1962. -**27**. -P. 2433—2436.
 26. Schaper W. // Synthesis. -1985. -P. 861—867.
 27. Sasse K. // Ann. Chem. -1976. -S. 768—780.
 28. Mory R., Schenkel H. // Helv. Chem. Acta. -1950. -**33**. -P. 405—409.
 29. Liboska R., Zuka D., Bobek M. // Synthesis. -2002. -**12**. -P. 1649—1651.
 30. De Beukeleer S., Papaefstathiou G.S., Raptopoulou C.P. // Z. Naturforsch. -2002. -**11**. -P. 1224—1236.
 31. Grabenko A.D., Pelkis P.S., Borisevich A.N., Kulaeva L.N. // Fr. 1,410,275 (1965).
 32. Barnikow G., Kath V., Richter D. // J. Prakt. Chem. -1965. -**30**. -S. 63—66.
 33. Barnikow G., Kunzek H., Richter D. // Lieb. Ann. -1966. -**695**. -S. 49—54.
 34. Грабенко А.Д., Кулаева Л.Н., Пелькис П.С. // Журн. орган. химии. -1963. -**33**. -С. 2227—2230.
 35. Грабенко А.Д., Пелькис П.С., Кулаева Л.Н. // Там же. -1962. -**32**. -С. 2248—2254.
 36. Борисевич А.Н., Грабенко А.Д., Пелькис П.С. Химическое строение, свойства и реактивность органических соединений. -Київ: Наук. думка, 1969. -С. 79—82.
 37. Борисевич А.Н., Грабенко А.Д., Пелькис П.С. // Журн. орган. химии. -1967. -**3**. -С. 1490—1493.
 38. Barnikow G. // J. Prakt. Chem. -1966. -**34**. -S. 251—261.
 39. Goerdeler J., Keuser U. // Chem. Ber. -1964. -**97**. -S. 3106—3117.
 40. Toio T., Spears G.W., Tsuji K., Nishimura H. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2002. -**12**. -P. 2427—2430.
 41. Печенюк В.А., Кузнецов П.В., Дашкевич Л.Б. // Журн. орган. химии. -1975. -**11**. -С. 1345—1346.
 42. Данкова Е.Ф., Бакулев В.А., Моржерин Ю.Ю. // Химия гетероцикл. соединений. -1992. -**8**. -С. 1106—1112.
 43. Бакулев В.А., Данкова Е.Ф., Мокрушин В.С., Сидоров В.О. // Там же. -1987. -**6**. -С. 845—849.
 44. Пудовик А.Н., Черкасов Р.А., Зимин М.Г., Забиров Н.Г. // Журн. орган. химии. -1978. -**48**. -С. 926.
 45. Shabana R., Meyer H.J., Lawesson S.O. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. -1985. -**25**. -P. 297—305.
 46. Yousif N.M. // Tetrahedron. -1989. -**45**. -P. 4599—4604.
 47. Базавова И.М., Синенко Т.А., Дубенко Р.Г., Неплюев В.М. // Журн. орган. химии. -1975. -**11**. -С. 457—458.
 48. Zankowska-Jasinska W., Galuszka B. // J. Fluor. Chem. -1983. -**22**. -P. 165—171.
 49. Гинзбург И.М., Дашкевич Л.Б., Кузнецов П.В., Тарасов Б.П. // Журн. орган. химии. -1975. -**45**. -С. 2705—2708.
 50. Juskiewicz E., Zabokrycka A., Kedzia A. // Bull. Acad. Pol. Sci. -1980. -**28**. -P. 287—295.
 51. Pal T., Ganguly A., Pal A. // J. Ind. Chem. Soc. -1988. -**65**. -P. 655—657.
 52. Berseneva V.S., Bakulev V.A., Dehaen W. et al. // Tetrahedron. -2007. -**63**. -P. 4491—4496.
 53. Menable L., Pellacani G.C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1976. -**5**. -P. 455—459.
 54. Кузнецов П.В., Тарасов Б.П., Дашкевич Л.Б. // Журн. орган. химии. -1975. -**11**. -С. 1346—1347.
 55. Грабенко А.Д., Кулаева Л.Н., Пелькис П.С. // Химия гетероцикл. соединений. -1966. -**3**. -С. 364—367.
 56. El-Reedy A.M., Hussain S.M., Yossef S.M. // J. Prakt. Chem. -1988. -**330**. -P. 521—529.
 57. Abbotto A., Bradamante S., Facchetti A., Pagani G. // J. Org. Chem. -2002. -**67**. -P. 5753—5772.
 58. Abbotto A., Bradamante S., Pagani G. // J. Org. Chem. -1996. -**61**. -P. 1761—1769.
 59. Abbotto A., Bradamante S., Pagani G.A. // Gazz. Chim. Ital. -1994. -**124**. -P. 301—308.
 60. Miwatashi S., Arikawa Y., Kotani E., Miyamoto M. // J. Med. Chem. -2005. -**48**. -P. 5966—5979.
 61. Goddard C. // J. Heterocycl. Chem. -1991. -**28**. -P. 1607—1612.
 62. Cousineau I.J., Secrist J.A. // J. Org. Chem. -1979. -**44**. -P. 4351—4358.
 63. Clingerman M.C., Secrist J.A. // Ibid. -1983. -**48**. -P. 3141—3145.
 64. Drasar P., Pouzar V., Cerny I., Pettit G.R. // Collect. Czech. Chem. Comm. -1989. -**54**. -P. 3339—3347.
 65. Courtney St., Hay Ph.A., Buck R.T., Colville C.S. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2005. -**15**. -P. 2295—2299.
 66. Beckert R., Gruner M. // Z. Naturforsch. B., Chem. Sci. -1997. -**52**. -S. 1245—1250.
 67. Berseneva V.S., Tkachev A.V., Morzherin Y.Y., Dehaen W. // J. Chem. Soc., Perkin Trans 1. -1998. -**14**. -P. 2133—2136.
 68. Моржерин Ю.Ю., Костерина М.Ф., Берсенева В.С., Дехаен В. // Изв. Акад. наук, Сер. Хим. -2002. -**7**. -С. 1194—1198.
 69. Данкова Е.Ф., Бакулев В.А., Колобов М.Ю., Шишкина В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -1988. -**9**. -С. 1269—1273.
 70. Bakulev V.A., Lebedev A.T., Dankova E.F., Mokrushin V.S. // Tetrahedron. -1989. -**45**. -P. 7329—7340.
 71. Данкова Е.Ф., Бакулев В.А., Крутько Д.П. // Химия гетероцикл. соединений. -1991. -**6**. -С. 775—782.
 72. Eggers S.H., Kane V.V., Lowe G. // J. Chem. Soc. -1965. -P. 1262—1270.
 73. Bakasse M., Rambaud M., Bourrigaud J., Villieras J. // Synth. Commun. -1988. -**18**. -P. 1043—1059.
 74. Bhatia S., Buckley D., McCabe B.W., Hitchcock P.B. // J. Chem. Soc., Perkin Trans 1. -1998. -**6**. -P. 1101—1106.
 75. McCabe R.W., Young D.W., Davies G.M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1981. -**9**. -P. 395—396.
 76. Bhattia S.H., Davies G.M., Hitchcock P.B. // J. Chem. Soc., Perkin Trans 1. -1999. -P. 2449—2453.

77. *Bhattia S.H., Davies G.M. et al.* // Ibid. -1998. -Р. 569—575.
78. *Capps N.K., Davies G.M., Loakes D., McCable R.W.* // Ibid. -1991. -Р. 3077—3086.
79. *Дяченко В.Д., Ткачев Р.П.* // Журн. орган. химии. -2003. -**39**. -С. 1245—1250.
80. *Дяченко А.Д., Десенко С.М., Дяченко В.Д.* // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -**8**. -С. 1179—1185.
81. *Ткачев Р.П., Битюкова О.С., Дяченко В.Д. и др.* // Журн. орган. химии. -2007. -**77**. -С. 125—132.
82. *Дяченко А.Д., Десенко С.М., Дяченко В.Д., Чернега А.Н.* // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -**8**. -С. 1171—1178.
83. *Краузе А., Липиньши Е.Е., Дубурс Г.Я.* // Там же. -1987. -**7**. -С. 994.
84. *Краузе А., Липиньши Е., Дубурс Г.Я.* // Там же. -1989. -**6**. -С. 787—794.
85. *Краузе А., Дубурс Г.* // Там же. -1997. -**10**. -С. 1421—1422.
86. *Krauze A., Sturms I., Popelis J., Sile L., Duburs G.* // Heterocycl. Commun. -2005. -**11**. -Р. 37.
87. *Краузе А.А., Румлер А., Хаген Ф. и др.* // Химия гетероцикл. соединений. -1992. -**1**. -С. 75—76.
88. *Krauze A., Popelis J., Duburs G.* // Tetrahedron. -1998. -**54**. -Р. 9161—9165.
89. *Родиновская Л.А., Шестопалов А.М., Нестеров В.И.* // Химия гетероцикл. соединений. -1996. -**10**. -С. 1376—1380.
90. *Hussain H.M., Sherif S.M., Youssef M.M.* // Gaz. Chim. Ital. -1994. -**124**. -Р. 97—101.
91. *Elkholy Y.M., Abu-Shanab F.A., Erian A.W.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon. -2000. -**167**. -Р. 151—159.
92. *Reliquet A., Reliquet Fr., Meslin J.C., Quiniou H.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon. -1983. -**15**. -Р. 143—154.
93. *El-Ahmad Y., Brion J.D., Reynaud P.* // Heterocycles. -1993. -**36**. -Р. 1979—1988.
94. *Низовцева Т.В., Комарова Т.Н., Нахманович А.С., Ларина Л.И.* // Журн. орган. химии. -2002. -**38**. -С. 1256—1259.
95. *Низовцева Т.В., Комарова Т.Н., Нахманович А.С., Лопырев В.А.* // Химия гетероцикл. соединений. -2002. -**9**. -С. 1293—1294.
96. *Низовцева Т.В., Комарова Т.Н., Нахманович А.С.* // Журн. орган. химии. -2007. -**43**. -С. 142—143.
97. *Волкова К.А., Нахманович А.С., Елохина В.Н. и др.* // Там же. -2007. -**43**. -С. 770—772.
98. *Walter W., Meyer H.W., Lehmann A.* // Ann. -1974. -S. 765—775.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 02.06.2008

УДК 544.183.264/544.187 + 54-386 ÷ 546.72 ÷ 546.56 ÷ 546.711 ÷ 546.47

А.И. Герасимчук, Е.К. Трунова, Е.А. Мазуренко, Т.А. Макотрик

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРОЕНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ
ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С 3d-МЕТАЛЛАМИ**

Проведены квантово-химические расчеты электронного и геометрического строения двух оптически активных изомеров *l*- и *s*-этилендиаминдиантарной кислоты и ее комплексов с 3d-переходными металлами — Fe (III), Cu (II), Mn (II), Zn (II) — полуэмпирическими методами ZINDO/1. По результатам оценки энтальпии образования и полной энергии молекулы *эдда* установлено, что *s*-структура является более устойчивой, чем *l*-структура. *S*-форма *эдда* имеет свернутую конформацию за счет расположения amino- и СН-групп в cis-положении относительно этиленового мостика и является более способной к комплексообразованию. Квантово-химические расчеты комплексов 3d-металлов с различными лигандными формами *эдда* показали, что наиболее устойчивы комплексы с *s*-*эдда* вследствие образования устойчивых хелатных циклов (пятичленный — псевдоэтилендиаминовый, 2 глициновых и два шестичленных β-аланиновых).

В последнее время все большее внимание уделяется изучению биологически активных координационных соединений с новыми комплексами, содержащими фрагменты природных аминокислот и обладающими биологической активностью. Среди них особое место занимает этилендиаминдиантарная кислота (*эдда*, H₄L), которая содержит в своей молекуле остатки янтарной и аспарагиновой кислот.

Этилендиаминдиантарная кислота характеризуется наличием в молекуле асимметричного атома углерода метиновой группы (C^{*}). Благодаря этой особенности *эдда* может существовать в виде двух оптически активных изомеров: правовращающего (*l*-форма) и левовращающего (*s*-форма). Максимальная дентатность ее равна 6 за счет наличия в молекуле *эдда* 4 карбоксильных групп и 2 вторичных атомов азота. Проявляя свойства стереоспецифичного лиганда, этилендиаминдиантарная кислота образует координационные соединения, имеющие как пяти-, так и шестичленные циклы.

Научный и практический интерес представляют комплексы *эдда* с ионами 3d-металлов (Fe (III), Cu (II), Zn (II), Mn (II)); являясь биологически активными соединениями, они находят применение в различных областях сельского хозяйства и медицины [1—3].

Наши исследования по изучению фрагментации *эдда* и фотохимической активности ее комплексов с 3d-металлами [4, 5] показали возможность стереогеометрической подвижности молекулы лиганда прежде всего в области NH-, C–N- и C–O-групп.

Было установлено, что при разложении комплексоната и ее комплексов с металлами в первую очередь происходит разрыв связей этиленового мостика с аминогруппами и группами COOH с образованием набора аминокислотных фрагментов и аминокислот.

Однако в литературе отсутствуют данные о геометрическом и электронном строении изомеров молекулы *эдда* и ее комплексов с 3d-металлами. Подобные сведения необходимы для выбора наиболее реакционноспособной формы комплексона и определения ее комплексообразующей способности с 3d-металлами для дальнейшего определения условий образования наиболее энергетически выгодной конформации лиганда и направленного проведения синтеза комплексонатов заданного состава. Данная работа посвящена исследованию *эдда* и ее комплексов с Fe (III), Cu (II), Zn (II), Mn (II) методами квантовой химии.

Квантово-химические расчеты молекул *эдда* и ее комплексов с металлами проводились полуэмпирическими методами ZINDO/1 [6]. С помощью оптимизации геометрии молекул устанавливалась их оптимальная геометрическая структура. Оценка энтальпии образования комплексов проводилась на основании расчетных величин для лиганда и соответствующих величин для комплексов металлов. Рассчитывалась величина энергетического зазора (ΔE) между верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО), что важно для интерпретации электронных спектров по-

глощения. Рассчитывались заселенности на атомных орбиталях и заряды на атомах молекулы *эдда* и ее комплексов с металлами Fe (III), Cu (II), Zn (II), Mn (II), что позволяло судить о пространственном распределении электронной плотности в указанных молекулах, насыщенности связей, валентной активности определенных атомов и групп.

Электронное и геометрическое строение молекулы этилендиаминдигидратной кислоты. Геометрическое строение молекулы *эдда* оптимизировалось методом молекулярной механики MM⁺, затем полученная в результате оптимизации геометрическая структура была исходной для оптимизации геометрии молекулы на основе метода ZINDO/1. В результате оптимизации получена линейная симметричная геометрическая структура *l*-формы *эдда* (рис. 1). Отличительной особенностью данной структуры является наличие трех равноценных осей инверсии. Вдоль одной из осей молекула ориентирована симметрично относительно этиленового мостика, то есть центр инверсии расположен в точности посередине связи CH₂–CH₂. С помощью метода ZINDO/1 оценены осно-

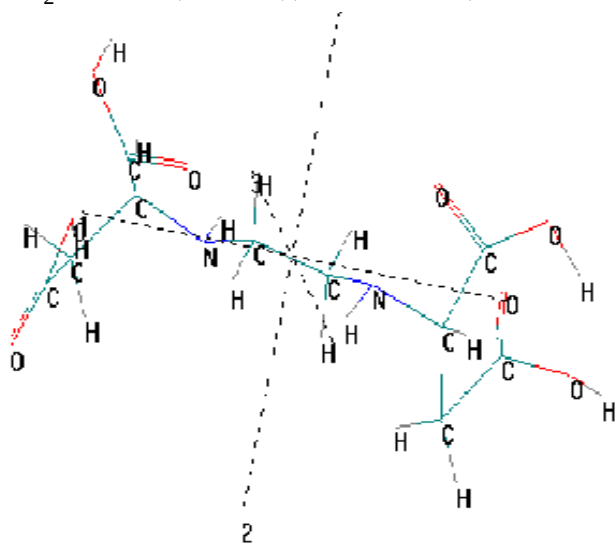


Рис. 1. Геометрическое строение молекулы *эдда* (*l*-изомер): 1, 2, 3 — оси инверсии.

вные энергетические характеристики молекулы *l*-*эдда*: энтальпия образования (–6452.55 ккал/моль); полная энергия молекулы (–146439.4219 ккал/моль) и энергетический зазор ($\Delta E = 11.819$ эВ).

Поиск глобального минимума на энергетической поверхности молекулы *эдда* привел к более устойчивой форме, каковой является *s*-структура, изображенная на рис. 2. Аналогично расчетам для *l*-формы *эдда*, для *s*-формы также были оценены

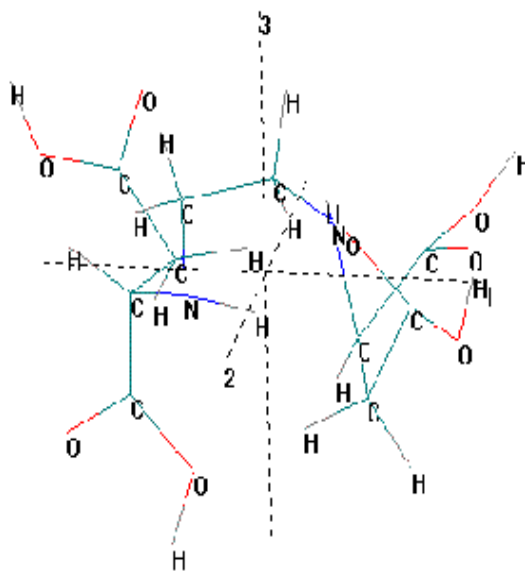


Рис. 2. Геометрическое строение молекулы *эдда* (*s*-изомер): 1, 2, 3 — оси инверсии.

энтальпия образования, полная энергия молекулы и энергетический зазор ΔE , равные соответственно –6550.9856 ккал/моль; –146533.5625 ккал/моль; 13.609 эВ. Поскольку энергия связи для *s*-структуры на 94 ккал/моль больше соответствующего значения для *l*-структуры, именно *s*-форма *эдда* является более устойчивой.

Длины связи и параметры электронной заселенности (*Q*) этиленового мостика и основных атомных групп обеих форм этилендиаминдигидратной кислоты приведены в табл. 1.

Из расчетных данных видно, что в *s*- и *l*-структурах *эдда* существенно отличаются значения длины связей и зарядовые распределения групп, расположенных ближе к этиленовому мостику. Длина связи самого этиленового мостика несколько больше для *s*-, чем для *l*-структуры. Наиболее существенное различие двух изомерных форм комплексона состоит в расположении amino- и α -карбоксильных групп (то есть карбокси-групп при метиловом атоме углерода) относительно этиленового мостика. В *s*-изомере α -COOH-группы расположены в *цис*-, а в *l*-изомере — в *транс*-положениях. При переходе *l*-конформера в *s*-форму изменяется угол связи OCO в карбоксигруппах и группах C_НNC_Н, при этом происходит “сворачивание” молекулы в *s*-структуру, в результате чего донорные группы образуют компактную координационно-активную область. Эта область определяет *s*-структуру как наиболее реакционноспособную для образования координационных соединений.

Т а б л и ц а 1

Характеристики строения и электронного распределения *l*- и *s*-форм этилендиаминдиглантарной кислоты

Расчетный параметр	<i>l</i> -форма	<i>s</i> -форма
Полная энергия, ккал/моль	-146439.42	-146533.56
Энергетический зазор, эВ	11.82	13.609
Теплота образования, ккал/моль	6452.55	6550.99
Энергия связи, ккал/моль	-9701.82	-9795.99
Длина / кратность связи, Å/1:		
C–C этиленового мостика	1.4878 / 1.0222	1.4927 / 1.0266
C _{et} –N	1.4262 / 1.0100	1.4441 / 0.9437
N–C _{ac}	1.4339 / 0.9991	1.4763 / 0.8499
C _{CH} –C _{CH₂}	1.5010 / 0.9640	1.5014 / 0.9072
C _{CH} –C _{COOH}	1.5103 / 0.9478	1.48580 / 0.8631
C _{CH₂} –C _{COOH}	1.4491 / 1.0666	1.46830 / 0.9985
C–CH=O	1.3247 / 1.3103	1.3136 / 1.3478
C–CH–O _H	1.3951 / 0.9046	1.3847 / 0.9329
C–CH–OO–H	1.0177 / 0.9229	1.0177 / 0.9190
C–CH ₂ =O	1.3082 / 1.4550	1.3233 / 1.3276
C–CH ₂ –O _H	1.3386 / 1.1620	1.3779 / 0.9756
C–CH ₂ –OO–H	1.0186 / 0.9036	1.0173 / 0.9238
Атомная единица заряда:		
Q C _{et} / QN	0.053 / -0.318	0.079 / -0.151
Q C _{CH} / Q C _{CH₂}	0.045 / -0.161	0.028 / -0.242
Q C–CH / QO	0.513 / -0.635	0.512 / -0.589
Q–CH–O / QH	-0.425 / 0.221	-0.422 / 0.240
Q C–CH ₂ / QO	0.541 / -0.269	0.529 / -0.597
Q–CH ₂ –O / QH	-0.308 / 0.276	-0.396 / 0.236

Общая тенденция изменения геометрии и электронного строения такова, что в *s*-форме по сравнению с *l*-формой:

- увеличиваются длина и заселенность C–C связи этиленового мостика;
- увеличивается длина и уменьшается заселенность связей углерод–азот как со стороны этиленового мостика, так и со стороны карбоксильных групп;
- изменение положения карбокси-групп сопровождается небольшими изменениями длин заселенностей связей в них, и при увеличении длины связи происходит уменьшение электронной заселенности.

Расчетными методами получены значения энтальпий образования и ступенчатого депротонирования *s*- и *l*-форм *эдда* (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что энергетически более устойчивой структурой является *s*-форма *эдда*, так как значения ΔH последовательного депротонирования донорных групп для *s*-конформера значительно ниже, чем для *l*-формы.

По значениям ΔH были рассчитаны значения констант диссоциации различных лигандных форм. Константы диссоциации рассчитывали по уравнению

$$\ln K_{ij} = -\Delta H_{ij}/RT + \Delta S_{ij}/R, \quad (1)$$

величины ΔS_{ij} получали из соотношения

$$\Delta S_{ij} = \lambda \Delta H_{ij}/R, \quad (2)$$

где λ — изокINETическая постоянная.

Результаты расчета приведены в табл. 3, из которой видно, что расчетные значения констант диссоциации очень близки к значениям, определенным экспериментальным путем различными физико-химическими методами исследования [3].

Электронное и геометрическое строение комплексов Mn (II), Fe (III), Cu (II), Zn (II) с этилендиаминдиглантарной кислотой. Произведенные квантово-химические расчеты комплексов Mn (II), Fe (III), Cu (II), Zn (II) с оптически активными формами *эдда* позволили получить энергетические характеристики для комплексов каждого металла с соответствующей лигандной формой (табл. 4).

Как видно из данных табл. 4, значе-

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения теплот образования и ступенчатого депротонирования (в ккал/моль) изомерных форм этилендиаминдиглантарной кислоты

Форма лиганда	<i>l</i> -форма		<i>s</i> -форма	
	<i>H</i>	$\Delta H = H_{LH(i-)} - H_{LH(i)}$	<i>H</i>	$\Delta H = H_{LH(i-1)} - H_{LH(i)}$
LH ₄	-6456.819161		-6550.992605	
L _{COO} H ₃	-6271.758192	185.0609689	-6349.555196	201.4374087
L _{COO} H ₂	-5955.901837	315.8563555	-6062.868834	286.6863618
L _{COO} H ₁	-5627.213923	328.6879132	-5721.813758	341.0550756
L _{COO}	-5299.867592	327.3463316	-5315.031629	406.7821299
L _N H	-4704.276222	595.59137	-4754.825471	560.2061582
L _N	-4563.810172	140.4660501	-4816.094570	61.2690992

Т а б л и ц а 3

Значения констант диссоциации этилендиаминдиантарной кислоты

Форма лиганда	l-форма		s-форма		Данные [7]
	lnK	lgK	lnK	lgK	
L _{COO} H ₃	6.85	2.97	6.22	2.70	2.95
L _{COO} H ₂	7.13	3.10	7.40	3.21	
L _{COO} H ₁	7.11	3.08	8.83	3.83	3.88
L _{COO}	8.94	3.87	9.69	4.21	
L _N H	12.93	5.61	12.16	5.28	6.83
L _N	19.72	8.54	17.77	7.72	9.96

Т а б л и ц а 4

Расчетные энергетические характеристики (в ккал/моль) комплексов металлов с эдда

Форма комплекса	Полная энергия (ΔG)	Энергия связи	Теплота образования	ΔH _{компл}
MnH ₂ (l-L _{COO})	-155039.80	-9526.69	-6318.19	-175.81
MnH ₂ (s-L _{COO})	-154439.95	-9529.19	-6424.89	-464.91
Mn(l-L _N H)	-154041.74	-9130.987	-6026.68	-1322.40
Mn(s-L _N H)	-153790.40	-9180.81	-6128.62	-1373.79
Mn(l-L _N)	-153378.93	-8769.34	-5717.15	-1012.88
Mn(s-L _N)	-153395.35	-9086.94	-6086.85	-1270.75
FeH ₂ (l-L _{COO})	-158798.03	-9438.39	-6302.49	-342.51
Fe(s-L _{COO})	-160005.66	-10043.66	-6803.56	-661.19
Fe(l-L _N H)	-158682.38	-9322.73	-6186.84	-1482.56
Fe(s-L _N H)	-158504.35	-9445.88	-6362.09	-1607.26
Fe(l-L _N)	-158129.92	-9071.45	-5987.65	-1012.87
Fe(s-L _N)	-158026.81	-9269.51	-6237.82	-1421.73
CuH ₂ (l-L _{COO})	-178239.44	-9665.76	-6548.46	-588.48
Cu(s-L _{COO})	-179263.11	-10087.08	-6865.58	-723.21
Cu(l-L _N H)	-178011.53	-9437.85	-6320.56	-1616.28
Cu(s-L _N H)	-177729.73	-9457.23	-6392.04	-1637.21
Cu(l-L _N)	-177324.36	-9051.86	-5986.67	-1282.39
Cu(s-L _N)	-157858.33	-9101.04	-6069.35	-1253.25
ZnH ₂ (l-L _{COO})	-146031.05	-9876.22	-6808.46	-848.48
ZnH ₂ (s-L _{COO})	-146975.70	-10218.51	-7046.54	-904.17
Zn(l-L _N H)	-145733.83	-9579.00	-6511.23	-1806.95
Zn(s-L _N H)	-145708.63	-9854.98	-6839.31	-2084.49
Zn(l-L _N)	-145404.58	-9550.93	-6535.27	-1830.99
Zn(s-L _N)	-177355.10	-9383.77	-6370.68	-1554.59

ния полной энергии молекул комплексов с разнопротонированными l- и s-формами эдда увеличиваются от Zn²⁺ к Cu²⁺ в ряду Cu²⁺ > Fe³⁺ ≥ Mn²⁺ > Zn²⁺. При этом, независимо от изомера этилендиаминдиантарной кислоты, для каждой комплексной формы рассматриваемых металлов значения полной энергии молекул примерно одинаковы, хотя для s-изомеров ΔG, как правило, имеют более низкие значения. И только для комплексов с L_N-формой лиганда ΔG_s выше ΔG_l приблизительно на 20000 ккал/моль. Аналогично изменяются и значения энергии связи в молекулах комплексонатов, которые примерно одинаковы для всех комплексных форм. Наиболее низкие значения ΔG и энергии связи имеют комплексы с депротонированной формой L_N эдда. Следовательно,

именно эти комплексы являются наиболее устойчивыми за счет координирования ионами металлов депротонированных аминогрупп лиганда и образования свернутой энергетически выгодной структуры.

Теплоты образования комплексов и ΔH комплексообразования изменяются в ряду Zn²⁺ < Fe³⁺ ≈ Mn²⁺ < Cu²⁺, причем значения ΔH наибольшее для комплексов с H₂L_{COO}-формой эдда. При этом для l-изомеров значения энтальпии на несколько порядков выше, чем для соответствующих s-изомеров. Аналогичная закономерность в изменении значений ΔH наблюдается и для комплексов с L_{NH} и L_N-формами комплексона, из чего можно сделать вывод о большей энергетической устойчивости s-комплексов эдда. В работе [8] были экспериментально определены значения энтальпии образования комплексов меди с s-формой этилендиаминдиантарной кислоты: ΔH_{CuL} = -1230.05 ккал/моль. По нашим расчетам значение ΔH для этой формы комплекса равно -1253.25 ккал/моль, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Поэтому можно считать, что квантово-химические расчеты для комплексов 3d-металлов с изомерными формами эдда, произведенные нами, являются вполне достоверными.

Различные термические характеристики для различных комплексов, по всей вероятности, связаны с координацией разного числа функциональных групп эдда. Большой экзотермический эффект, наблюдающийся при образовании дипротонированных комплексов, обусловлен координацией только карбоксильных групп без изменения основности ато-

ма азота. При этом уменьшается дентатность лиганда. Низкие значения ΔH , характерные для форм M_{LNH} и M_{LN} , связаны с координацией центральными атомами не только карбоксильных, но и NH-групп *эдда*. Причем близость основных термодинамических характеристик указывает на аналогичность строения комплексов для всех металлов.

На рис. 3, *а, б* приведены модельные структуры комплексов 3d-металлов с $H_2(l-L_{COO})$ - и $(s-L_N)$ -формами *эдда* соответственно, построенные по данным расчетных энергетических параметров

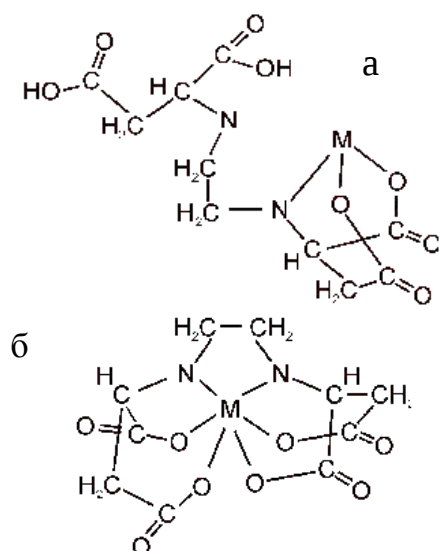


Рис. 3. Строение комплекса металла:
а — с l_{H_2L} -формой *эдда*; *б* — с s_{L_N} -формой *эдда*.

комплексов. Как видно из рис. 3, *а*, в дипротонированном комплексе этилендиаминдиантарная кислота координирована к иону металла аспарагиновым фрагментом и образует два цикла: пяти- и шестичленные. В комплексах с депротонированными формами лиганда (рис. 3, *б*) реализуется свернутая октаэдрическая структура, в которой образуются три пятичленных (два глициновых (Gly) и один псевдоэтилендиаминный (En)) и два шестичленных β -аланиновых (Al) цикла. Средние плоскости двух Gly-циклов лежат в экваториальной плоскости полиэдра. Центральный En-цикл и два сопряженных Al-цикла образуют сопряженную систему, располагаясь почти перпендикулярно экваториальной плоскости (аксиальной).

На основании величин теплот комплексообразования, с использованием уравнения (1), нами были рассчитаны значения констант устойчивости различных комплексных форм 3d-металлов (табл. 5). Как видно из таблицы, теоретически рассчитанные константы устойчивости для комплек-

Т а б л и ц а 5

Расчетные значения констант устойчивости комплексов Fe (III), Cu (II), Mn (II), Zn (II) с этилендиаминдиантарной кислотой

Металл	Форма лиганда	$\lg K_{уст}$	$\lg K_{уст}$ (эксперимент)
Fe (III)	$H_2(l-L_{COO})$	3.23	—
	$H_2(s-L_{COO})$	6.24	7.60 [9]
	$(l-L_NH)$	9.55	—
	$(s-L_NH)$	13.41	12.20 [9]
	$(l-L_N)$	13.98	—
	$(s-L_N)$	15.16	18.71 [9]
Cu (II)	$H_2(l-L_{COO})$	5.55	—
	$H_2(s-L_{COO})$	6.82	4.15 [10]
	$(l-L_NH)$	12.09	—
	$(s-L_NH)$	11.82	12.08 [10]
	$(l-L_N)$	15.24	—
	$(s-L_N)$	15.44	18.75 [10]
Mn (II)	$H_2(l-L_{COO})$	1.66	—
	$H_2(s-L_{COO})$	4.38	2.98 [11]
	$(l-L_NH)$	9.55	—
	$(s-L_NH)$	11.98	10.84 [11]
	$(l-L_N)$	12.47	—
	$(s-L_N)$	12.96	12.94 [11]
Zn (II)	$H_2(l-L_{COO})$	8.00	—
	$H_2(s-L_{COO})$	8.52	2.97 [12]
	$(l-L_NH)$	17.04	—
	$(s-L_NH)$	14.66	7.96 [12]
	$(l-L_N)$	17.26	—
	$(s-L_N)$	19.65	13.81 [12]

сов 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой достаточно хорошо согласуются с экспериментально полученными величинами $\lg K_{уст}$. Наибольшие отличия наблюдаются для цинковых комплексов, для комплексов Fe (III) и Mn (II) теоретические и экспериментальные значения $\lg K_{уст}$ близки. Различные значения в константах устойчивости рассматриваемых комплексов (как теоретически рассчитанных, так и экспериментально определенных), скорее всего, связаны с различным строением электронных оболочек переходных металлов. Энергетически более стабильными являются комплексы Zn (II), поскольку ион цинка имеет заполненную *d*-оболочку (d^{10}) и искажение октаэдрической структуры в таких комплексах минимально. Наименьшие значения энтальпии комплексообразования имеют комплексы Cu^{2+} (d^9), что можно объяснить сильным искажением октаэдри-

ческой структуры комплексов за счет эффекта Яна-Теллера и, возможно, более эффективной координацией ионом Cu^{2+} части функциональных групп *еддя*. Энергетические характеристики для комплексов Fe (III) и Mn (II) практически одинаковы и занимают промежуточное положение между комплексами Zn (II) и Cu (II), что закономерно, поскольку ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} имеют наполовину заполненные внешние *d*-орбитали (d^5).

При формировании 3*d*-оболочки в рассматриваемом ряду координационные связи металлов с функциональными группами комплексона упрочняются по мере завершения этой структуры. Средние расстояния связей М–О и особенно М–N для шестивершинных комплексонатов металлов, скорее всего, будут минимальными для меди, что и приводит к максимальному тепловому эффекту образования комплексов CuL .

Таким образом, анализ проведенных квантово-химических расчетов геометрического строения двух изомеров (*l*- и *s*-) этилендиаминдиантарной кислоты и ее комплексов с 3*d*-переходными металлами (Fe (III), Cu (II), Mn (II), Zn (II)) показал, что *s*-*еддя* структура является более устойчивой, чем *l*-структура. *S*-форма *еддя* имеет свернутую конформацию за счет расположения амино- и СН-групп в *цис*-положении относительно этиленового мостика и является более способной к комплексообразованию. Комплексы 3*d*-металлов с *еддя* имеют форму в меньшей или большей степени (в зависимости от природы металла) искаженного октаэдра и за счет высокой экзотермичности их образования являются устойчивыми соединениями.

РЕЗЮМЕ. Проведено квантово-хімічні розрахунки електронної та геометричної будови двох оптично активних ізомерів (*l*- та *s*-) молекули етилендіаміндіантарної кислоти та її комплексів з 3*d*-перехідними металами — Fe (III), Cu (II), Mn (II), Zn (II) — полуетпіричними методами ZINDO/1. За результатами оцінки ентальпії утворення та повної енергії молекули *еддя* було встановлено, що *s*-структура є більш стійкою, ніж *l*-структура. *S*-форма *еддя* має згорнуту конформацію за рахунок розташування аміно- та СН-груп у *цис*-положенні відносно етиленового містка і найбільш здатна до комплек-

соутворення. Квантово-хімічні розрахунки комплексів 3*d*-металів з різними лігандними формами *еддя* показали, що більш стійкими є комплекси з *s*-*еддя* за рахунок утворення стійких хелатних циклів (п'ятичленні — псевдоетилендіаміновий, 2 гліцинових і два шестичленних β-аланінових).

SUMMARY. Quantum-mechanical semi-empiric ZINDO/1 calculations of two optical isomers (*l* and *s*) ethylenediaminedisuccinate acid (*edds*) stereoisomers were performed as well for their 3*d* transition metal complexes Fe (III), Cu (II), Mn (II), Zn (II). Geometrical and electronic parameters are estimated. *S*-ethylenediaminedisuccinate is more stable compared to *l*-isomer according to enthalpy and free energy data. *S*-form adopts twisted conformation due to *cis*-position of amino- and CH-groups at ethylene-bridge and this form of *edds* is more able to complexation. Complexes with *S*-*edds* are the most stable among others in a view of formation of stable chelate rings (five-membered pseudo-ethylenediamine, 2 glycinate and 2 β-alaninate).

1. Островская Л.К. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. -1984. -**29**, № 3. -С. 32—37.
2. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 7. -С. 24—32.
3. Гудков И.М., Груша В.В., Грисюк С.М. та ін. // Наук. вісн. НАУ. -2004. -№ 79. -С. 233—238.
4. Мазуренко Е.А., Rogovcov A.A., Трунова Е.К., Герасимчук А.И. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 8. -С. 76—79.
5. Трунова Е.К., Rogovcov A.A., Мазуренко Е.А. и др. // Там же. -2001. -**67**, № 1. -С. 7—11.
6. Anderson W.P., Cundari T.R., Drago R.S., Zerner M.C. // J. Inorg. Chem. -1990. -**29**. -Р. 1—24.
7. Majer J., Joke V., Dvorakova.E., Jurkova M. // Chem. Zvesty. -1968. -**22**, № 6. -Р. 415—423.
8. Чернявская Н.В., Лыткин А.И., Никольский В.М. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 5. -С. 854—857.
9. Гороховатская М.Я., Тананаева Н.Н., Костромина Н.А., Трунова Е.К. // Журн. теорет. и эксп. химии. -1990. -**26**, № 2. -С. 196—201.
10. Васильев В.П., Катровцева А.В., Никольский В.М. // Журн. неорган. химии. -1998. -**43**, № 4. -С. 808—812.
11. Трунова Е.К., Гороховатская М.Я., Rogovcov A.A., Микитенко Д.Н. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 6. -С. 84—87.
12. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Шишлянникова Л.В. // Журн. неорган. химии. -1989. -**34**, № 1. -С. 92—96.

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

Поступила 07.05.2008

Ю.С. Дзязько

**ДИФфуЗИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ КЕРАМИЧЕСКУЮ
МЕМБРАНУ, МОДИФИЦИРОВАННУЮ НАНОСЛОЯМИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ИОНИТА**

Исследован перенос хромат-анионов и серной кислоты через композиционные керамические мембраны, содержащие ионообменную составляющую — гидратированный диоксид циркония. Предложен оригинальный метод количественной оценки диффузионного потока электролита, ухудшающего зарядселективные свойства мембран, но обеспечивающего их анионообменную функцию. Найдено, что для мембран с размером пор 80—180 нм коэффициент диффузии H_2SO_4 находится в интервалах $(4.97\text{—}7.46)\cdot 10^{-10}$ и $(1.38\text{—}2.07)\cdot 10^{-9}$ $\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно.

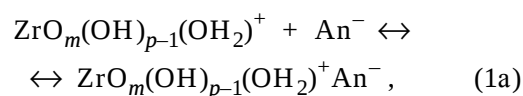
Хромовая кислота используется в гальванических процессах для получения коррозионно-устойчивых покрытий [1]. К сожалению, вовлечение в технологический цикл соединений Cr (VI) ухудшает экологическую чистоту процессов вследствие высокой токсичности, в частности, канцерогенной активности этих веществ [2]. Это предопределяет необходимость жесткого регулирования содержания хромат-ионов в сточных водах, сбрасываемых в водоемы как природного, так и искусственного происхождения [3].

С целью уменьшения токсического воздействия анионы Cr (VI) восстанавливают до катионов Cr (III) используя, в частности, микроорганизмы [4]. Для непосредственного извлечения Cr (VI) из растворов применяют методы соосаждения [5], жидкостной экстракции [6], сорбции и ионного обмена с использованием анионообменных смол [7], смол типа ядро-оболочка, содержащих жидкий реагент [8], а также неорганических сорбентов на основе гидратированных оксидов [9]. Все вышеперечисленные методы связаны со значительным расходом химических реагентов и образованием вторичных отходов, требующих утилизации.

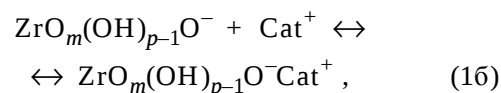
К практически безреагентным относятся электромембранные процессы, которые позволяют осуществлять непрерывную очистку раствора одновременно с концентрированием извлекаемых компонентов, что обеспечивает возможность возвращения последних в технологический цикл [10]. К сожалению, применение электромембранных технологий для извлечения Cr (VI) ограничено низкой стабильностью полимерных анионообменных мембран в присутствии окислителей [11].

В работе [12] была показана перспективность применения керамических мембран для очистки хромсодержащих стоков. В матрицу этих мембран была введена ионообменная составляющая — гидратированный диоксид циркония (ГДЦ).

За счет этого мембраны в кислой среде приобретали анионообменные свойства:



а в щелочной — катионообменные:



здесь m и p — целые числа.

Детальное исследование миграционного переноса ионов Cr (VI) в композиционных мембранах показало, что последние по своим электрохимическим свойствам аналогичны полимерным гетерогенным мембранам: число переноса Cr (VI) не достигает 1 в условиях допредельного тока. Это, безусловно, обусловлено дополнительным диффузионным потоком электролита, направление которого противоположно миграционному [13]. При изучении мембран, характеризующихся в той или иной мере зарядовой селективностью, внимание акцентируется, в основном, на миграционном переносе ионов, а диффузия электролита, детерминирующая это свойство, как правило, не рассматривается. Таким образом, целью данного исследования является оценка вклада диффузии в перенос ионов через композиционные керамические мембраны.

Изучены композиционные мембраны, представляющие собой инертную керамическую матрицу (производство INMA LTD, Украина), в которую были введены нанослои ионообменной составляющей (ГДЦ). Состав матрицы соответствовал Al_2O_3 (30 % мас.) и ZrO_2 (30 % мас.), пористость составляла 40 %, эффективный диаметр пор — $1.9\cdot 10^{-7}$ м, а площадь поверхности — $5\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Мембраны были изготовлены в форме трубок с толщиной стенок $1\cdot 10^{-3}$ м, внешний диаметр которых

составлял $1.2 \cdot 10^{-2}$ м. Методика введения нанослоев ионообменника в матрицу включала обработку мембраны золев ГДЦ, перевода золя в гидрогель раствором NH_4OH и сушку при 420 К [12, 14], которая обеспечивала трансформацию гидрогеля в ксерогель. Данную процедуру осуществляли 1- (мембрана марки ГДЦ-1), 4- (ГДЦ-4) и 7-кратно (ГДЦ-7). Размер пор мембран определяли при помощи ртутного порометра Promoter 2000.

Экспериментальная установка состояла из двухкамерной цилиндрической ячейки, двух независимых жидкостных цепей и измерительного оборудования [12]. Высота ячейки, изготовленной из нержавеющей стали, составляла 0.13 м, а внутренний диаметр — $1.6 \cdot 10^{-2}$ м. Внутри цилиндра вдоль аксиальной оси располагался цилиндрический родиевый стержень диаметром $5 \cdot 10^{-3}$ м, выполнявший роль анода. Внутренняя поверхность цилиндра, которая служила катодом, была покрыта слоем шероховатой платины. Трубочатую мембрану фиксировали между двумя цилиндрическими электродами, таким образом, в ячейке образовывались электродные камеры. Аксиальные оси мембраны, цилиндра и стержня совпадали.

Объем раствора H_2SO_4 (начальная концентрация $5 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$), циркулировавшего через анодное отделение со скоростью $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, составлял $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$. Раствор, содержащий $2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ Cr(VI) , приготовленный из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (рН 7), в прямом режиме прокачивали через катодное отделение со скоростью $9.3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Электролиз осуществляли при плотностях тока $2\text{—}10 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Растворы, подаваемые как в анодное, так и в катодное отделение, термостатировали при 298 К. Длительность электролиза составляла $2.88 \cdot 10^4 \text{ с}$. Аналогичные эксперименты были проведены в условиях разомкнутой цепи.

Скорость переноса ионов Cr(VI) в анодное отделение оценивали, анализируя пробы анолита атомно-абсорбционным методом. После каждого эксперимента мембрану извлекали из ячейки и промывали последовательно раствором H_2SO_4 , концентрация которого составляла $2 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, и деионизированной водой до исчезновения желтой окраски мембраны.

Рассмотрим процесс мембранного электролиза, при котором из раствора извлекаются ионы только одного знака заряда. Рис. 1 иллюстрирует транспорт ионов в такой системе на примере индивидуального раствора электрохимически инертного электролита Na_2SO_4 , когда ток, обусловленный переносом либо катионов, либо анионов не достигает предельного значения. Для упроще-

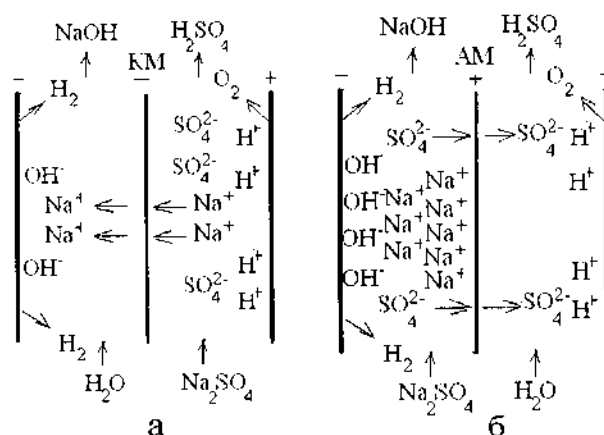
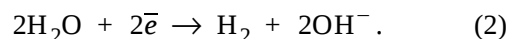
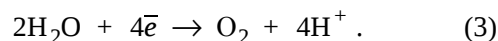


Рис. 1. Схема переноса ионов через катионообменную (а) и анионообменную (б) мембраны в мономембранной электролизной системе в условиях, когда ток не достигает предельного значения. Перенос H^+ и OH^- ионов, накапливающихся в электродных отделениях, не приведен.

ния транспорт образующихся ионов H^+ (OH^-) на рисунке не приведен. Если электродные отделения разделены катионообменной мембраной, поток ионов, в данном случае катионов Na^+ , направлен из анодного отделения в катодное. Заряд катионов компенсируется ионами OH^- , образующимися вследствие разложения воды:



В анодном отделении остаются анионы SO_4^{2-} , компенсируемые ионами H^+ , которые генерируются на аноде:



При разделении электродных пространств анионообменной мембраной поток анионов SO_4^{2-} направлен в анодное отделение. Таким образом, в катодном пространстве образуется раствор NaOH , а в анодном — H_2SO_4 . Концентрация щелочи и кислоты в электродных отделениях определяется плотностью тока с одной стороны и скоростью потока растворов — с другой. Когда ток достигает предельного значения, на мембране начинается разложение воды. Ионы OH^- , образующиеся на поверхности катионообменной мембраны со стороны анодного отделения, компенсируются протонами, генерирующимися на аноде. В то же время ионы H^+ мигрируют через мембрану в катодное отделение и нейтрализуются гидроксил-ионами, образующимися на катоде. В случае анионообменной мембраны ионы H^+ у ее поверхности со стороны катода нейтрализуются OH^- , а ионы OH^- , переносимые через мембрану, — ионами H^+ , гене-

Т а б л и ц а 1

Характеристики композиционных керамических мембран, числа переноса Cr(VI) и коэффициенты диффузии H₂SO₄

Мем- брана	Полная ионообменная емкость, моль·кг ⁻¹	Макси- мальный диаметр пор, м	Толщина слоя ГДЦ в порах, м	$t_{Cr,M}$ (стационарный электролиз)		$t_{Cr,M}$ ($\tau=0$ с)		$D_{H_2SO_4, M}$ (перенос $SO_4^{2-} \rightarrow HSO_4^-$), м ² ·с ⁻¹	
				$i=2^*$	$i=8^*$	$i=2^*$	$i=8^*$	$i=2^*$	$i=8^*$
ГДЦ-1	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$5.00 \cdot 10^{-9}$	0.03	0.39	0.10	0.75	$1.24 \cdot 10^{-9}$ — $1.86 \cdot 10^{-9}$	$1.38 \cdot 10^{-9}$ — $2.07 \cdot 10^{-9}$
ГДЦ-4	$9.2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$2.50 \cdot 10^{-8}$	0.06	0.58	0.33	0.84	$8.34 \cdot 10^{-10}$ — $1.39 \cdot 10^{-9}$	$8.84 \cdot 10^{-10}$ — $1.32 \cdot 10^{-9}$
ГДЦ-7	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$8.3 \cdot 10^{-8}$	$5.35 \cdot 10^{-8}$	0.13	0.67	0.60	0.91	$5.47 \cdot 10^{-10}$ — $8.29 \cdot 10^{-10}$	$4.97 \cdot 10^{-10}$ — $7.46 \cdot 10^{-10}$

* $i=i_{Cr,пр}$, А·м⁻²

рирующимися на аноде. Следовательно, при превышении предельного тока величины pH католита и анолита не зависят от тока, а детерминируются только скоростью потока растворов.

При отсутствии побочных реакций на электродах с участием H⁺, OH⁻ или воды, а также гидролиза ионов, концентрация OH⁻ в католите ($C_{OH,k}$), отделенном от анодного пространства плоской идеально селективной анионообменной мембраной, составляет:

$$C_{OH,k} = \frac{z_{ан}}{z_{кат}} \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\tau_1}{\tau_2}, \quad (4)$$

$$\frac{S \int_{\tau_1}^{\tau_2} N_{ан,м} d\tau}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} v_k d\tau} = \frac{S \int_{\tau_1}^{\tau_2} i d\tau}{z_{OH} F \int_{\tau_1}^{\tau_2} v_k d\tau}$$

где z — валентность; S — эффективная площадь мембраны; N_m — поток через мембрану; τ — время; v — объемная скорость потока католита; i — плотность тока; F — постоянная Фарадея; индексы “кат” и “ан” отвечают катионам и анионам соответственно, а “к” — католисту. Поток в анолит определяется по уравнению:

$$N_{ан,м} = \frac{V_a}{S} \frac{dC_{ан,а}}{d\tau}. \quad (5)$$

Здесь V — объем анолита; C — концентрация анионов в объеме раствора, индекс “а” соответствует анолиту.

Рассмотрим более сложный случай переноса Cr(VI) через керамические композиционные мембраны, ионообменная емкость и максимальный диаметр пор которых указаны в табл. 1. Толщину слоя ионита в порах мембраны рассчитывали

как разность между радиусом пор матрицы и мембраны.

На рис. 2 в качестве примера представлены зависимости количества Cr(VI) в анодном отделении ($C_{Cr,a}V_a$, где индекс “Cr” соответствует аниону Cr(VI), V_a — объем анолита) от времени в интервале 0—2.1·10³ с. Было найдено, что в случае мембраны ГДЦ-1 объем анолита увеличивался со скоростью $(1.1—5.5) \cdot 10^{-12}$ м³·с⁻¹ в зависимости от тока. Если катодное и анодное отделения были разделены мембранами ГДЦ-2 и ГДЦ-3, изменение объема анолита не наблюдалось.

На кривых заметен подъем (0—600 с) и линейный участок, соответствующий стационарно-

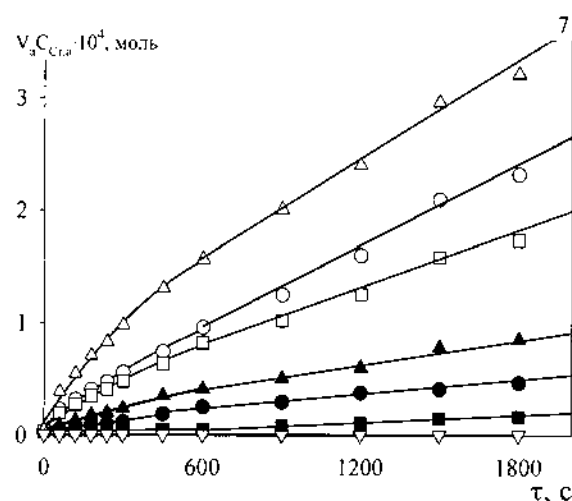


Рис. 2. Количество Cr(VI) в анолите как функция времени диализа (1) и электролиза при 2 (2–4) и 8 (5–7) А·м⁻². Данные приведены для $\tau=0—35$ мин. Катодное и анодное пространства были разделены мембранами ГДЦ-1 (1, 2, 5), ГДЦ-4 (3, 6) и ГДЦ-7 (4, 7).

му состоянию. Видно, что возрастание тока от 2 до 8 А·м⁻² приводит к увеличению скорости переноса анионов через мембраны, при этом потоки Cr (VI) в анолит намного выше, чем в условиях разомкнутой цепи.

Величины $\frac{dC_{Cr,a}}{d\tau}$, рассчитанные из угла наклона линейных участков кривых $C_{Cr,a}V_a-\tau$, приведены на рис. 3 как функции i/F (плотность тока рассчитывали по внешней поверхности мембраны). Видно, что во всех случаях кривые демонстрируют 3 участка: медленное увеличение в интервале $(2-4) \cdot 10^{-5}$ моль·м⁻²·с⁻¹, резкий подъем $((4-8) \cdot 10^{-5}$ моль·м⁻²·с⁻¹) и плато при более высоких значениях i/F .

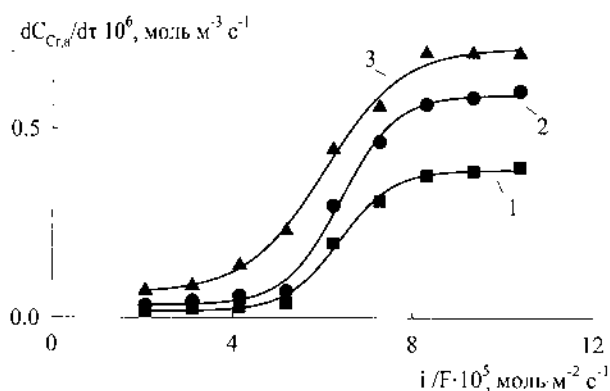


Рис. 3. Зависимости $\frac{dC_{Cr,a}}{d\tau}$ от $\frac{i}{F}$ для мембран ГДЦ-1 (1), ГДЦ-4 (2) и ГДЦ-7 (3).

Напряжение на ячейке возрастало пропорционально току, а величина pH раствора на выходе из катодного отделения также увеличивалась с возрастанием плотности тока, оставаясь, тем не менее, постоянной во времени. Например, для мембраны ГДЦ-4 величина pH увеличивалась от 5.3 до 6 ($2-4$ А·м⁻²), от 6 до 7 ($5-8$ А·м⁻²) и от 7 до 7.4 ($8-10$ А·м⁻²). Во всех случаях присутствие K⁺ в анолите не было обнаружено.

Сделаем теперь некоторые количественные

Т а б л и ц а 2

Расчет коэффициентов массопереноса

Ион, электролит	S^* , м ²	u , м·с ⁻¹	L , м	d , м	D , м ² ·с ⁻¹	k , м·с ⁻¹
Cr (VI) (перенос из катодного отделения)	$5.89 \cdot 10^{-5}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$	0.13	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-9}$	$5.95 \cdot 10^{-6}$
H ₂ SO ₄ (перенос из анодного отделения)	$8.80 \cdot 10^{-5}$	$2.60 \cdot 10^{-2}$	0.13	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$2.57 \cdot 10^{-9}$	$2.74 \cdot 10^{-5}$

* Площадь поперечного сечения электродного отделения.

оценки. Для идеально селективной плоской мембраны в отсутствие фонового электролита выполняется уравнение материального баланса [15]:

$$\frac{it_{Cr,M}}{z_{Cr}F} = \frac{it_{Cr,K}}{z_{Cr}F} + k_{Cr,K} (C_{Cr,K} - C_{Cr,K}^0), \quad (6)$$

где $t_{Cr,M}$ и $t_{Cr,K}$ — числа переноса Cr (VI) в мембране и растворе католита соответственно; $C_{Cr,K}$ и $C_{Cr,K}^0$ — концентрация Cr (VI) в католите и приповерхностном слое мембраны со стороны катода соответственно (здесь и далее индекс "о" отвечает приповерхностному слою раствора); $k_{Cr,K}$ — коэффициент массопереноса Cr (VI) в католите. В условиях предельного тока $C_{Cr,K}^0 = 0$, таким образом, диффузионная составляющая уравнения (6) равна $k_{Cr,K}C_{Cr,K}$. При этом для цилиндрической мембраны уравнение материального баланса можно записать следующим образом:

$$\frac{it_{Cr,M}}{z_{Cr}F} = \frac{S_{M,K}}{S_{M,a}} \left(\frac{it_{Cr,K}}{z_{Cr}F} + k_{Cr,K}C_{Cr,K} \right), \quad (7)$$

где $S_{M,a}$ и $S_{M,K}$ — площадь поверхности мембраны, обращенной к аноду и катоду соответственно. Множитель $S_{M,K}/S_{M,a}$ связан с различной плотностью тока на отдающей и принимающей сторонах цилиндрической мембраны. Коэффициент массопереноса может быть рассчитан из уравнения Левека для ламинарного потока в вертикальной колонне [16]:

$$\frac{k_{Cr,K}d}{D_{Cr}} = 1.62 \left(\frac{d_k^2 u_k}{LD_{Cr}} \right)^{0.33}. \quad (8)$$

Здесь D_{Cr} — коэффициент диффузии Cr (VI) в растворе ($1.13 \cdot 10^{-9}$ м²·с⁻¹); u_k — линейная скорость потока раствора католита; d_k — расстояние между катодом и мембраной; L — высота ячейки. Параметры уравнения (8) и рассчитанный коэффициент массопереноса приведены в табл. 2. Поскольку в католите практически отсутствует фоновый электролит, для предельного тока с отдающей стороны мембраны справедливо выражение:

$$i_{Cr,пр} = (1 + z_{Cr}/z_K) \cdot z_{Cr} F k_{Cr,K}, \quad (9a)$$

а при $i = i_{Cr,пр}$ уравнение материального баланса выглядит следующим образом:

$$\frac{i_{Cr,пр} t_{Cr,K}}{z_{Cr} F} = \frac{S_{M,K}}{S_K} \left(1 + \frac{z_{Cr}}{z_K}\right) k_{Cr,K} C_{Cr,K}. \quad (9б)$$

При концентрации $Cr(VI)$ 2 моль·м⁻³ в слабокислом растворе доминируют ионы $HCrO_4^-$ ($i_{Cr,пр} = 2.3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$), а в нейтральной области — ($i_{Cr,пр} = 8.3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$). Последняя величина находится в удовлетворительном соответствии с экспериментальными результатами ($\approx 8 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$). Для этой плотности тока, а также для теоретически рассчитанной величины $i_{Cr,пр}$ были рассчитаны числа переноса $Cr(VI)$ (табл. 1) из наклона прямолинейных участков зависимостей $C_{Cr,a} V_a - \tau$. Величины $t_{Cr,пр}$ полученные таким способом, меньше 1, что указывает на неидеальную селективность композиционных керамических мембран.

Отклонение $t_{Cr,пр}$ от 1 при $i = i_{Cr,пр}$ несомненно, обусловлено диффузией анионов из анодного отделения. Следует подчеркнуть, что для обеспечения электронейтральности раствора католита возможна только совместная диффузия анионов и катионов. Для неидеально селективных плоских мембран при $\tau = 0$ и $i = i_{Cr,пр}$ справедливо [10, 13]:

$$\begin{aligned} \frac{i_{Cr,пр} t_{Cr,K}}{z_{Cr} F} + k_{Cr,K} C_{Cr,K} + \frac{D_{H,M}}{l_M} (C_{H,a}^0 - C_{H,K}^0) + \\ + \frac{D_{SO_4,M}}{l_M} C_{SO_4,a}^0 = k_{H,a} (C_{H,K}^0 - C_{H,a}) + \\ + k_{SO_4,a} (C_{SO_4,a}^0 - C_{SO_4,a}) + \frac{i_{пр} t_{Cr,M}}{z_{Cr} F}, \quad (10) \end{aligned}$$

здесь l_M — толщина мембраны.

При этом для цилиндрических мембран

$$\frac{D_{H,M}}{l_M} (C_{H,a}^0 - C_{H,K}^0) = \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{H,a} (C_{H,K}^0 - C_{H,a})$$

и

$$\frac{D_{SO_4,M}}{l_M} C_{SO_4,a}^0 = \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{SO_4,a} (C_{SO_4,a}^0 - C_{SO_4,a}).$$

Из уравнения (10) видно, что диффузионный перенос ионов H^+ в катодное отделение лимитируется их концентрацией в приповерхностном слое мембраны со стороны катодного отделения: чем выше величина $C_{H,пр}^0$ тем меньше поток H^+ в катодит. Учитывая электронейтральность раствора, $z_{SO_4} \frac{D_{H,M}}{l_M} (C_{H,a}^0 - C_{H,K}^0) = z_H \frac{D_{SO_4,M}}{l_M} C_{SO_4,a}^0$.

Таким образом, необходимо рассматривать не диффузию катионов или анионов в катодное

отделение, а диффузию электролита, в данном случае H_2SO_4 , ограниченную концентрацией H^+ в приповерхностном слое мембраны, обращенном к катоду. При этом уравнение (10) для плоских мембран упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{i_{Cr,пр} t_{Cr,K}}{z_{Cr} F} + k_{Cr,K} C_{Cr,K} + \frac{D_{SO_4,M}}{l_M} C_{H_2SO_4,K} = \\ = k_{H_2SO_4,a} (C_{H_2SO_4,K} - C_{H_2SO_4,K}^0) + \frac{i_{Cr,пр} t_{Cr,M}}{z_{Cr} F}. \quad (11) \end{aligned}$$

В случае цилиндрических мембран, решив систему уравнений с учетом различной площади отдающей и принимающей сторон:

$$\begin{aligned} \frac{i_{Cr,пр} (1 - t_{Cr,M})}{(z_H + z_{SO_4}) F} = \frac{D_{H_2SO_4,M}}{l_M} C_{H_2SO_4,K}; \\ \frac{i_{Cr,пр} (1 - t_{Cr,M})}{(z_H + z_{SO_4}) F} = \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{H_2SO_4,a} \cdot \\ \cdot (C_{H_2SO_4,a} - C_{H_2SO_4,a}^0) \quad (12) \end{aligned}$$

получаем:

$$\begin{aligned} D_{H_2SO_4,M} = \\ \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{H_2SO_4,a} l_M \frac{i_{Cr,пр} (1 - t_{Cr,M})}{(z_H + z_{SO_4}) F} \\ = \frac{S_{M,a}}{S_{M,K}} k_{H_2SO_4,a} C_{H_2SO_4} + \frac{i_{Cr,пр} (1 - t_{Cr,M})}{(z_H + z_{SO_4}) F}. \quad (13) \end{aligned}$$

Уравнения (10)–(13) адекватно отражают состояние системы при выполнении некоторых условий. Так, предполагается отсутствие термодинамически возможных побочных реакций на катод, влияющих на кислотность раствора. К таким реакциям следует отнести восстановление O_2 и H_2O_2 , а также $Cr(VI) \rightarrow Cr(OH)_3$. Учитывая, что плотность тока при напряжении меньшем, чем сумма электродных потенциалов, составляла $0.3\text{--}0.4 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, что значительно меньше $i_{Cr,пр}$, такое допущение следует рассматривать как вполне справедливое. Помимо этого, вследствие низкой обменной емкости, мембрана практически не способна аккумулировать ионы, что увеличивает достоверность результатов.

Важным фактором, определяющим зарядовую селективность мембраны, является отсутствие миграционного потока ионов H^+ в катодное отделение. При одновременной миграции катионов и анионов в условиях $i = i_{пр,Cr}$ величина тока, несомненно, определяется переносом не только $Cr(VI)$, но и H^+ :

$$i = i_{пр,Cr} = \frac{S_{M,K}}{S_{M,a}} \left(1 + \frac{z_{Cr}}{z_K}\right) z_{Cr} F k_{Cr,K} C_{Cr,K} -$$

$$- z_H F N_H. \quad (14)$$

Здесь N_H — поток ионов H^+ через мембрану. Величина $N_{H,a}$ включает, в свою очередь, диффузионную и миграционную составляющие потока через анолит, а также слагаемое, отражающее перенос через мембрану ионов H^+ , образующихся вследствие разложения воды на поверхности мембраны со стороны анода (в случае, когда ток, обусловленный переносом H^+ в анолите, превышает предельное значение).

Из уравнения (14) следует, что при одновременном миграционном переносе $Cr(VI)$ и H^+ предельный ток, полученный экспериментально, должен быть ниже предельного значения. В нашем случае полученное опытным путем значение $i_{Cr,пр}$ ($8.3 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$) соответствует экспериментальной величине. Более того, одинаковые значения $i_{пр,Cr}$, полученные для мембран с различными числами переноса $Cr(VI)$, позволяют заключить, что вклад миграционного потока H^+ через мембрану, по крайней мере, несущественен. В то же время диффузия электролита не влияет на величину предельного тока: третье и четвертое слагаемые левой части уравнения (10) равны соответственно первому и второму слагаемым правой части.

Еще одним экспериментальным подтверждением справедливости предположения о несущественном вкладе миграции H^+ является установленная ранее независимость потока $Cr(VI)$ через мембрану от концентрации кислоты в анолите [12]. Электроосмотический перенос воды через мембрану ГДЦ-1 в анодное отделение также демонстрирует селективность мембраны по отношению к анионам.

Термодинамические расчеты показывают, что в растворе, содержащем $5 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (рН 2), соотношение объемных концентраций SO_4^{2-} и HSO_4^- составляет примерно 7:3. Следовательно, необходимо учитывать также диффузию и анионов HSO_4^- , при этом диффузионный поток кислоты составляет

$$\frac{i_{Cr,пр}(1-t_{Cr,M})}{(z_H + z_{\text{HSO}_4})F}.$$

При $\tau > 0$ хромат-анионы накапливаются в анолите, таким образом, в католит диффундирует как серная, так и хромовая кислота.

Для нахождения чисел переноса $Cr(VI)$ при $\tau=0$ участки кривых в интервале 60—360 с (для элиминирования стартового эффекта) экстраполировали на ось ординат, начальный поток был найден из наклона полученной кривой к оси абсцисс. Величины $t_{Cr,M}$ были определены из соотношения

$$\frac{i_{Cr,M}}{z_{Cr}F} = \frac{V_a}{S_{M,K}} \frac{dC_{Cr}}{d\tau} \quad (\text{табл. 1}).$$

Видно, что начальные числа переноса $Cr(VI)$ значительно превышают величины, рассчитанные для стационарного состояния, несмотря на то, что диффузионный поток электролита лимитирован концентрацией H^+ у поверхности мембраны со стороны катода. Данный факт обусловлен, очевидно, диффузионным переносом полимеризованных форм хромат-ионов, образующихся у поверхности мембраны, обращенной к аноду, при накоплении $Cr(VI)$ в анолите.

В случае мембраны ГДЦ-1 электроосмос может приводить к кажущемуся увеличению чисел переноса, тем не менее экстраполяция криволинейных участков зависимостей $C_{Cr,a}V_a - \tau$ на 0 позволяет минимизировать это искажение. Таким образом, при $\tau=0$ величина $t_{Cr,M}$ наиболее приближена к реальной, в то же время данное значение, полученное из прямолинейных участков, может не совпадать с реальным. Для ГДЦ-1 и ГДЦ-2 перенос воды в анодное отделение не наблюдается, соответственно, числа переноса $t_{Cr,M}$, рассчитанные для различных участков кривой $C_{Cr,a}V_a - \tau$, в наибольшей степени соответствуют реальным значениям.

На основании полученных результатов рассчитаны коэффициенты диффузии H_2SO_4 в мембранах. Значения, полученные для двух величин $i_{Cr,пр}$: $\approx 2 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ (рассчитанной теоретически) и $8 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ (найденной экспериментально) находятся в хорошем соответствии. Следует отметить, что по мере уменьшения максимального диаметра пор мембран от 180 до 80 нм и увеличения ионообменной емкости последних величина $D_{\text{H}_2\text{SO}_4,M}$ существенно снижается. Даже для мембраны с диаметром пор 180 нм коэффициент диффузии H_2SO_4 ниже соответствующей величины в растворе ($D_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2.57 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), полученной по уравнению [18]:

$$D_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{(z_H + z_{\text{SO}_4})D_H D_{\text{SO}_4}}{z_H D_H + z_{\text{SO}_4} D_{\text{SO}_4}}. \quad (15)$$

Мембрана с диаметром пор 80 нм демонстрирует, в среднем, 4-кратное снижение $D_{\text{H}_2\text{SO}_4,M}$ по сравнению с $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$.

В случае мембран, ионообменная функция у которых отсутствует, двукратное уменьшение коэффициента диффузии по сравнению с раствором наблюдается только при диаметре пор 12—20 нм [19]. Таким образом, введение в матрицу наносло-

ев ионообменной составляющей способствует на-
растанию зарядселективной способности мем-
бран. Тем не менее диффузия кислоты предот-
вращает трансформацию функции керамической
мембраны, содержащей амфотерный ГДЦ, из
анионообменной в биполярную.

РЕЗЮМЕ. Досліджено перенос хромат-аніонів і сір-
чанної кислоти через композиційні керамічні мембрани,
що містять іонообмінну складову — гідратований ді-
оксид цирконію. Запропоновано оригінальний метод
кількісної оцінки дифузійного потоку електроліту, що
погіршує зарядселективні властивості мембран, але за-
безпечує їх аніонообмінну функцію. Знайдено, що для
мембран із розміром пор 80—180 нм коефіцієнт дифу-
зії H_2SO_4 знаходиться в інтервалах $4.97 \cdot 10^{-10}$ — $7.46 \cdot 10^{-10}$
та $1.38 \cdot 10^{-9}$ — $2.07 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ відповідно.

SUMMARY. The transport of chromate-anions and
sulphuric acid through ceramic membranes, which contain
hydrated zirconium dioxide as ion-exchange component,
was investigated. The original method providing a quan-
titative estimation of diffusion flux of electrolyte, which
deteriorates charge-selective properties of the membranes
but supports their anion-exchange function, has been pro-
posed. It was found that the diffusion coefficients of
 H_2SO_4 are within the intervals of $4.97 \cdot 10^{-10}$ — $7.46 \cdot 10^{-10}$
and $1.38 \cdot 10^{-9}$ — $2.07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for the membranes with
an average pore diameter of 80—100 nm.

1. Rocco A.M., Nogueira T.M.C., Simao R.A., Lima W.C.
// Surf. Coat. Technol. -2004. -**179**, № 2. -P. 135—144.
2. Michaels D., Lurie P., Monforton C. // J. Occup.
Environ. Med. -2006. -**48**, № 10. -P. 995—997.

3. Kowalski Z., Gollinger-Tarajko M. // Waste Mana-
gement. -2003. -**23**, № 8. -P. 771—783.
4. Viti C., Mini A., Ranalli G. et al. // Appl. Soil Eco-
logy. -2006. -**34**, № 2. -P. 125—139.
5. Tang Yu., Evert J., Elzinga E.J. et al. // Geochim
Cosmochim. Acta. -2007. -**71**, № 6. -P. 1480—1493.
6. Senol A. // Separ. Purif. Technol. -2004. -**36**, № 1.
-P. 63—75.
7. Sengupta A.K. Chromate Ion Exchange, Ion Exchange
Technology: advances in pollution control. -Lancas-
ter.: Technomic Publishing, 1995.
8. Saha B., Gill R.J., Bailey D.G. et al. // React. Funct.
Polym. -2004. -**60**. -P. 223—244.
9. Wu C.-H., Lo S.-L., Lin C.F. // Colloids and Surface
A: Physicochemical and Engineering Aspects. -2000.
-**166**, № 1—3. -P. 251—259.
10. Гребенюк В.Д. Электродиализ. -Киев: Техника, 1976.
11. Frenzel I. Waste minimization in chromium plating
industry. -Enschede.: Univ. Twente, 2005.
12. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N.
// J. Appl. Electrochem. -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
13. Шапошник В.А. // Соросовский образоват. журн.
-1999. -№ 2. -С. 71—77.
14. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Васи-
люк С.Л. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 5.
-С. 778—782.
15. Walsh F. A First Course in Electrochemical Engi-
neering. -London: Alresford Press, 1993.
16. Ciborowski J. Podstawy Inzynierii Chemicznej. -
Warsawa: Nauk.-Techn. Wyd., 1965.
17. Дзязько Ю.С., Ланик Ф., Махмуд А. и др. // Сер.
Критические технологии. Мембраны. -2005. -**28**,
№ 4. -С. 30—34.
18. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической
электрохимии. -М.: Высш. шк., 1978.
19. Стрелова Е.А. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук:
02.00.01, 02.00.04. -Санкт-Петербург, 2007.

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

Поступила 06.07.2007

УДК 546.42'654'631

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ СКАНДАТІВ $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ ІЗ СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИОКСАЛАТІВ ТА ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ НІТРАТІВ

Визначено послідовності фазових перетворень при синтезі шаруватих скандатів $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ із систем
сумісноосаджених гідроксиоксалатів і закристиалізованих нітратів. Показано, що формування кристалічної
структури сполук типу $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ відбувається лише за багатостадійним механізмом, який включає стадії
утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів.

Наявність у представників сімейства шарува- ра (РП) загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (n — чис-
тих перовскітоподібних сполук Рудлессена—Попе- ло шарів октаєдрів BO_6 у перовскітоподібному

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак, 2008

блоці) широкого спектру цінних фізико-хімічних властивостей (зокрема, високотемпературної надпровідності, значного магнітоопору, сегнетоелектричних властивостей, каталітичної активності) [1—3] дозволяє віднести їх до перспективних матеріалів нової техніки.

Скандати складу SrLaScO_4 ($n=1$) та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($n=2$) є одними із найменш досліджених представників сімейства шаруватих перовскітоподібних сполук РП. Авторами роботи [4] показано, що кераміка на основі зазначених сполук по чутливості та швидкодійності не поступається існуючим керамічним датчикам вологості. Для обох цих скандатів також встановлено наявність аномалій на температурних залежностях їх діелектричних характеристик, викликаних орторомбічною деформацією їх шаруватої перовскітоподібної структури (ШПС) [5, 6].

Єдиним способом синтезу, який досі використовувався для одержання шаруватих скандатів SrLaScO_4 та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, є традиційна керамічна технологія синтезу [4—6], основними недоліками якої є висока енергоємність внаслідок необхідності застосування високих температур ($T \geq 1620$ K) і тривалого часу (декілька діб) термообробки механічної шихти та наявність домішок La_2O_3 у кінцевому продукті. Значно менш енергоємними є методи синтезу оксидних функціональних матеріалів, у яких використовується немеханічний спосіб одержання вихідної шихти, зокрема метод сумісного осадження компонентів або спільна кристалізація нітратів вихідних елементів. Проте дослідження механізмів утворення шаруватих скандатів SrLaScO_4 та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ за будь-яким із вищенаведених способів їх синтезу до цього часу не проводилися.

Метою даної роботи було дослідження особливостей механізмів утворення одношарового SrLaScO_4 та двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів (СОГО) та закристалізованих нітратів (ЗН).

В якості вихідних у роботі використані водні розчини нітратів стронцію, лантану та скандію марок х.ч. Сумісне осадження гідроксиоксалатів зазначених металів проводили за розробленою авторами методикою у метанольно-водному розчині аміаку, в який одночасно вводили водний розчин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і суміш розчинів неорганічних солей вихідних компонентів із співвідношеннями $\text{Sr} : \text{La} : \text{Sc} = 1:1:1$ та $1:2:2$. Вихідну шихту ЗН одержували шляхом упарювання (при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів стронцію, лантану та скандію і термообробки отрима-

ного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену.

Послідовність фазових перетворень при синтезі сполук SrLaScO_4 та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ визначали, здійснюючи поступову (крок 100 K, $\tau=2$ год) термообробку порошку шихти СОГО та запресованого порошку шихти ЗН, який на кожній стадії термообробки піддавався перешихтовці. Рентгенографічне дослідження одержаних таким чином зразків проводилося на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр).

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870—1670 K зразків СОГО із співвідношенням $\text{Sr} : \text{La} : \text{Sc} = 1:1:1$ показали, що механізм утворення найпростішої одношарової ШПС SrLaScO_4 із шихти СОГО має досить складний характер. Первинним безкарбонатним продуктом прожарювання вказаної Sr-, La-, Sc-вмісної шихти СОГО є проміжна фаза із структурою кубічного перовскіту (ПС) (табл. 1), кількісний вміст якої поступово зростає зі збільшенням температури термообробки і досягає максимуму в зразках, прожарених при 1070 K (більше 90 %). Враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті, якісний і кількісний склад одержаних при 1070 K зразків, склад цієї проміжної фази можна виразити як $(\text{La}, \text{Sr})_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$. Відсутність на її дифрактограмах надструктурних відбиттів свідчить про статистичний розподіл атомів і вакансій у її дефектній перовскітній структурі, а також на відсутність закономірних деформацій скандій-кисневого каркасу. Наявність досить значної кількості дефектів по Шотткі обумовлює напруженість і термічну нестійкість дефектної перовскітної структури фази $(\text{La}, \text{Sr})_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$. Внаслідок цього при $T > 1070$ K відбувається впорядкування дефектів з розбивкою структури ПС на розділені шарами SrO одношарові перовскітоподібні блоки і утворенням фази $\text{SrLa}_{1-x}\text{ScO}_{4-1.5x}$ з одношаровою ШПС, яка також містить вакансії. Послідовність утворення SrLaScO_4 з СОГО із співвідношенням $\text{Sr} : \text{La} : \text{Sc} = 1:1:1$ показана на схемі 1. Оціночна величина x у фазі $\text{SrLa}_{1-x}\text{ScO}_{4-1.5x}$, згідно з даними кількісного рентгенофазового аналізу, не перевищує 0.1.

Слід зазначити, що існування дефектних шаруватих фаз типу $\text{SrLa}_{1-x}\text{ScO}_{4-1.5x}$ досі не було відомо, хоча принципова можливість утворення та існування дефектів у одношаровій ШПС фаз РП типу $\text{A}^{\text{II}}\text{LnBO}_4$ була встановлена раніше, зокрема на прикладі індій- та залізовмісних фаз типу $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [7], $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{FeO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) [8].

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної термообробки шихти СОГО із співвідношеннями Sr : La : Sc = 1:1:1 та 1:2:2, періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T _{термообр} , К (τ = 2 год)	Фазовий склад * і періоди кристалічної ґратки, Å	
	Sr : La : Sc = 1:1:1	Sr : La : Sc = 1:2:2
870	ПС (<i>a</i> =4.022(4)) + SrCO ₃ + La ₂ O ₂ CO ₃	ПС (<i>a</i> =4.029(3)) + SrCO ₃ + La ₂ O ₂ CO ₃
970	ПС (<i>a</i> =4.025(1)) + SrCO ₃ + La(OH) ₃ **	ПС (<i>a</i> =4.025(3)) + SrCO ₃ + La(OH) ₃ **
1070	ПС (<i>a</i> =4.033(5)) + домішки SrCO ₃ , La(OH) ₃ **	ПС (<i>a</i> =4.042(2)) + La(OH) ₃ **
1170	SrLa _{1-x} ScO _{4-1.5x} (<i>a</i> =5.751(4), <i>c</i> =12.46(1)) + + домішка La(OH) ₃ **	ПС (<i>a</i> =4.050(3)) + домішка La(OH) ₃ ** + сліди фази типу SrLaScO ₄
1270	SrLa _{1-x} ScO _{4-1.5x} (<i>a</i> =5.752(2), <i>c</i> =12.463(3)) + + сліди La(OH) ₃ **	ПС (<i>a</i> =4.050(2)) + домішка La(OH) ₃ ** + сліди фази типу SrLaScO ₄
1370	SrLa _{1-x} ScO _{4-1.5x} (<i>a</i> =5.751(2), <i>c</i> =12.486(4)) + + сліди La(OH) ₃ **	ПС (<i>a</i> =4.067(4)) + фаза типу SrLaScO ₄ (<i>a</i> =5.735(6), <i>c</i> =12.52(5)) + сліди La(OH) ₃ **
1470	SrLa _{1-x} ScO _{4-1.5x} (<i>a</i> =5.749(1), <i>c</i> =12.470(4)) + + сліди La(OH) ₃ **	ПС (<i>a</i> =4.066(3)) + фаза типу SrLaScO ₄ (<i>a</i> =5.739(7), <i>c</i> =12.47(5)) + сліди La(OH) ₃ **
1570	SrLaScO ₄ (<i>a</i> =5.750(1), <i>c</i> =12.456(4))	Фаза типу SrLa ₂ Sc ₂ O ₇ (<i>a</i> =5.776(2), <i>b</i> =5.736(2), <i>c</i> =20.53(1)) + ПС (<i>a</i> =4.076(1)) + фаза типу SrLaScO ₄ (<i>a</i> =5.754(7), <i>c</i> =12.44(5))
1670	SrLaScO ₄ (<i>a</i> =5.752(1), <i>c</i> =12.462(3))	Фаза типу SrLa ₂ Sc ₂ O ₇ (<i>a</i> =5.773(2), <i>b</i> =5.733(3), <i>c</i> =20.52(1)) + домішки ПС (<i>a</i> =4.084(2)) і фази типу SrLaScO ₄
1670 („ударна” термообробка СОГО)	SrLaScO ₄ (<i>a</i> =5.751(2), <i>c</i> =12.468(4))	SrLa ₂ Sc ₂ O ₇ (<i>a</i> =5.778(2), <i>b</i> =5.743(2), <i>c</i> =20.53(1))

* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту; ** гідратований на повітрі La₂O₃.

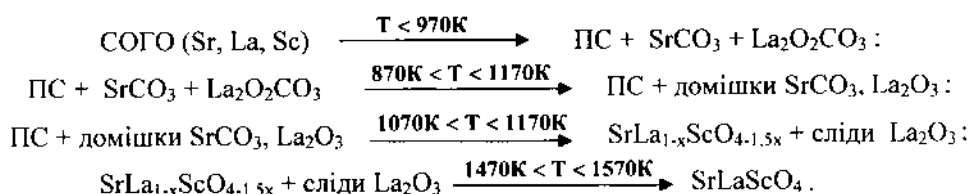


Схема 1.

Підвищення температури термообробки двофазних (SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x} + сліди La(OH)₃) зразків до 1470 К приводить до поступового зменшення вмісту домішки La₂O₃, а формування бездефектного одношарового SrLaScO₄ повністю завершується в інтервалі температур 1470 < T < 1570 К (табл. 1). З кристалохімічної точки зору природа цієї стадії полягає у заповненні атомами лантану та оксигену відповідно катіонних та аніонних вакансій у дефектній одношаровій ШПС шляхом твердофазної взаємодії SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x} з слідовими кількостями непрореагованого La₂O₃.

Індексування дифрактограм зразків складу

SrLaScO₄ і SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x} проводилося нами згідно з даними [5, 6] в орторомбічній установці. Однак підтвердити знайдену в цих роботах слабку орторомбічну деформацію (*a/b* ≈ 1.002) структури SrLaScO₄ нам не вдалося. Дифрактограми одержаних із шихти СОГО зразків складу як SrLaScO₄, так і SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x} цілком задовільно індексуються у тетрагональній ґратці.

У механізмі утворення двошарового SrLa₂Sc₂O₇ із СОГО із співвідношенням Sr : La : Sc = 1:2:2 можна виділити три основні стадії (табл. 1). На першій утворюється фаза (La,Sr)_{1-x}ScO_{3-δ} із структурою дефектного ПС. При T > 1070 К відбуває-

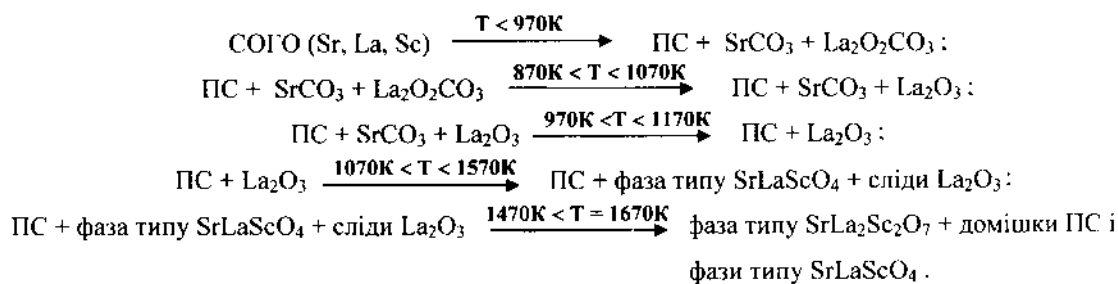


Схема 2.

ться поступова часткова руйнація структури дефектної перовскітної фази з утворенням одношарової фази типу SrLaScO_4 , кількісний вміст якої поступово збільшується до $T < 1570$ К. Утворення ж двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ відбувається на третій стадії синтезу при $T > 1470$ К в результаті твердофазної взаємодії між фазою із структурою ПС і фазою типу SrLaScO_4 , кристалохімічна природа якої полягає в “дорошуванні” перовскітом другого шару октаєдрів ScO_6 в одношарових перовскітоподібних блоках SrLaScO_4 (схема 2).

Як видно з даних табл. 1, при використанні режиму послідовної термообробки шихти СОГО повнота синтезу $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ може бути досягнута після прожарювання при досить високих температурах ($T > 1670$ К), що зумовлено, очевидно, кінетичними факторами гетерогенної дифузійної взаємодії проміжних фаз із структурами типу ПС та SrLaScO_4 . Використання ударного режиму термообробки шихти СОГО (прокалка зневодненої рентгеноаморфної шихти СОГО одразу при 1670 К), при якому відбувається паралельне одночасне протікання як процесів утворення проміжних кристалічних продуктів, так і процесів їх твердофазної взаємодії між собою з утворенням власне двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, дозволяє синтезувати однофазний $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ вже після двох годин термообробки при 1670 К (табл. 1).

Індексування дифрактограм синтезованого ударною термообробкою СОГО двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ підтвердило належність його кристалічної структури до орторомбічної сингонії (пр. гр. *Fmmm*), а періоди його кристалічної ґратки близькі до даних роботи [5].

Результати якісного і кількісного рентгенофазового аналізу, співставлення величин періодів кристалічних ґраток одержуваних проміжних фаз і сполук при термообробці шихти ЗН показали, що послідовність фазових перетворень при синтезі шаруватих скандатів $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1$ та 2) із систем ЗН принципово не відрізняється від такої для шихти СОГО (табл. 2). Послідовність утворення SrLaScO_4 із ЗН з співвідношенням $\text{Sr} : \text{La} : \text{Sc} = 1:1:1$ показана на схемі 3, а $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із ЗН з відповідним співвідношенням $1:2:2$ — на схемі 4.

Утворення однофазного SrLaScO_4 із найпростішою одношаровою ШПС за обома використаними в роботі методами синтезу (термообробка СОГО або ЗН) відбувається в одному і тому ж температурному інтервалі ($1470 < T < 1570$ К) (табл. 1, 2).

На відміну від шихти СОГО, при послідовній термообробці якої спостерігається суттєве (щонайменше на 150—200 К) підвищення температури завершення синтезу сполук $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ із збільшенням товщини їх перовскітоподібних бло-

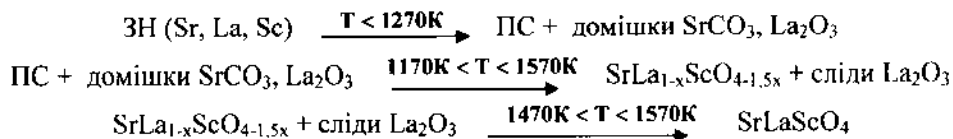


Схема 3.

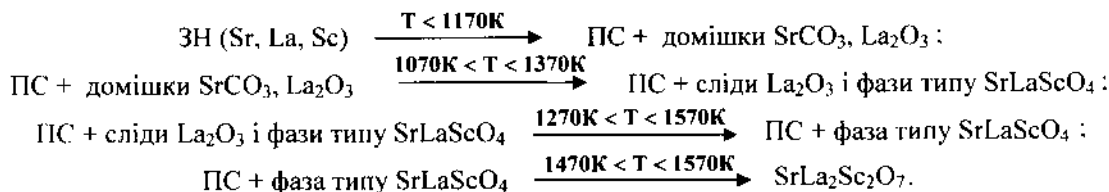


Схема 4.

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної термообробки шихти закристалізованих нітратів із співвідношеннями $\text{Sr} : \text{La} : \text{Sc} = 1:1:1$ та $1:2:2$ та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

$T_{\text{термообр}}, \text{K}$ ($\tau=2$ год)	Фазовий склад і періоди кристалічної ґратки, Å	
	$\text{Sr} : \text{La} : \text{Sc} = 1:1:1$	$\text{Sr} : \text{La} : \text{Sc} = 1:2:2$
870	ПС ($a=4.070(1)$) + домішки SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3^*$	ПС ($a=4.061(3)$) + домішки SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3^*$
970	ПС ($a=4.061(2)$) + домішки SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3^*$	ПС ($a=4.049(2)$) + домішки SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3^*$
1070	ПС ($a=4.066(4)$) + домішки SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3^*$	ПС ($a=4.047(2)$) + домішки SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3^*$
1170	ПС ($a=4.0590(3)$) + сліди SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3^*$	ПС ($a=4.047(3)$) + сліди $\text{La}(\text{OH})_3^*$ і фази типу SrLaScO_4
1270	$\text{SrLa}_{1-x}\text{ScO}_{4-1.5x}$ ($a=5.748(2)$, $c=12.480(4)$) + сліди $\text{La}(\text{OH})_3^*$	ПС ($a=4.059(3)$) + сліди $\text{La}(\text{OH})_3^*$ і фази типу SrLaScO_4 ($a=5.726(7)$, $c=12.47(5)$)
1370	$\text{SrLa}_{1-x}\text{ScO}_{4-1.5x}$ ($a=5.7530(9)$, $c=12.477(3)$) + сліди $\text{La}(\text{OH})_3^*$	ПС ($a=4.059(3)$) + домішка фази типу SrLaScO_4 ($a=5.736(4)$, $c=12.52(3)$)
1470	$\text{SrLa}_{1-x}\text{ScO}_{4-1.5x}$ ($a=5.7501(9)$, $c=12.461(3)$) + сліди $\text{La}(\text{OH})_3^*$	ПС ($a=4.059(3)$) + фаза типу SrLaScO_4 ($a=5.733(4)$, $c=12.47(3)$)
1570	SrLaScO_4 ($a=5.757(2)$, $c=12.460(5)$)	$\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a=5.774(3)$, $b=5.738(3)$, $c=20.51(1)$)
1670	SrLaScO_4 ($a=5.753(2)$, $c=12.460(5)$)	$\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a=5.784(3)$, $b=5.740(4)$, $c=20.51(1)$)

* Гідратований на повітрі La_2O_3 .

ків (табл. 1), для шихти ЗН подібне явище нами не зафіксоване (табл. 2). Так, формування і одношарового SrLaScO_4 і двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із шихт СОГО та ЗН розпочинається в температурному інтервалі $1470 < T < 1570$ К (табл. 1, 2). Однак, якщо завершення синтезу $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ у випадку використання шихти ЗН відбувається в цьому ж інтервалі температур, то для завершення синтезу двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ при послідовній термообробці шихти СОГО необхідна $T > 1670$ К.

В обох застосованих нами методиках синтезу $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ фазовий склад основних кінцевих проміжних продуктів термообробки (фаза із структурою ПС + фаза типу SrLaScO_4), при твердофазній взаємодії яких власне і формується ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, аналогічний. Тому можна припустити, що можливою причиною різних температур завершення синтезу цієї сполуки за застосованими нами методами є відмінності у фізико-хімічних характеристиках мікрокристалітів проміжних продуктів (локальний енергетичний стан реагентів, ступінь дефектності їх кристалічної решітки, дисперсність реагентів тощо).

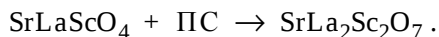
У цілому аналіз одержаних результатів показав, що послідовність формування кристалічної одно- ($n=1$) та двошарової ($n=2$) перовскітоподібної структури сполук РП типу $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ не залежить від використаного способу синтезу (тер-

мообробка СОГО або ЗН), їх одержання відбувається лише за багатостадійним механізмом, який включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів.

Вихідним проміжним кристалічним продуктом, який утворюється на першій стадії синтезу і на базі якого відбувається безпосереднє формування різновіщинної ШПС сполук РП типу $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$, є фаза зі структурою дефектного перовскіту (для якої $n=\infty$) загального складу $(\text{La,Sr})_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$. Її утворення при одержанні вже навіть найпростішої одношарової сполуки SrLaScO_4 обумовлено, очевидно, труднощами формування при досить низьких (≤ 1170 К) температурах високоупорядкованих структур із систем СОГО та ЗН із початковим статистичним розподілом атомів металів.

Спосіб перетворення дефектної перовскітної структури вихідної проміжної фази $(\text{La,Sr})_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$ у ШПС визначається товщиною перовскітоподібних блоків сполук $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$. Утворення одношарової ШПС сполуки SrLaScO_4 відбувається при трансформації структури дефектного перовскіту $(\text{La,Sr})_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$ через упорядкування вакансій із розбивкою структури перовскіту на одношарові перовскітоподібні блоки. Формування ж двошарової ШПС сполуки $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ включає ще додаткову (крім вищезазначеної трансфор-

мації) стадію дорошування другого шару октаєдрів ScO_6 в одношарових перовскітоподібних блоках ШПС SrLaScO_4 перовскітом за твердофазною дифузійною реакцією типу:



Таким чином, в результаті проведених нами досліджень вперше встановлені основні особливості механізмів утворення Sc-вмісних шаруватих перовскітоподібних сполук Рудлесдена–Попера типу $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та закристалізованих нітратів і визначені оптимальні способи та режими їх синтезу.

РЕЗЮМЕ. Установлены последовательности фазовых превращений при синтезе слоистых скандатов $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ из систем совместноосажденных гидроксооксалатов и закристаллизованных нитратов. Показано, что формирование кристаллической структуры соединений типа $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ происходит лишь по многостадийному механизму, включающему стадии образования, разложения и твердофазного взаимодействия промежуточных кристаллических продуктов.

SUMMARY. The sequences of phase transformations at synthesis of layered scandates $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates and crystallized nitrates has been determined. It is shown, that formation of the crystalline structure of compounds of $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ type occurs only according to a multi-stage mechanism, which includes stages of formation, decomposition and solid-phase interaction of intermediate crystalline product.

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.
3. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998.
4. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. // J. Ceram. Soc. Japan. Internat. ed. -1993. -101, № 7. -P. 779—782.
5. Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. // Mater. Res. Bull. -1992. -27, № 10. -P. 1193—1203.
6. Patel R., Simon C., Weller T. // J. Sol. St. Chem. -2007. -180, № 1. -P. 349—359.
7. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. // Solid state ionics. -2002. -149, № 1–2. -P. 53—57.
8. Omata T., Ueda K., Hosono H. et al. // Phys. Rev. B. -1994. -49, № 15. -P. 10194—10199.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 25.01.2008

УДК 546.719:54-386

А.Н. Шаповал, Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНТАКАРБОНИЛИОДИДА РЕНИЯ (I)

Разработан новый метод синтеза пентакарбонилиодида рения (I) восстановлением перрената калия в условиях открытой системы. Восстановление проводили гипофосфитом натрия в смеси иодистоводородной и муравьиной кислот. Состав и строение целевого продукта установлены методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

В современной науке, среди многих новых направлений координационной химии, особо активно развивается химия комплексных органо-металлических соединений переходных металлов. Характерным примером такого рода комплексов являются карбонильные производные технеция и рения.

Впервые синтезированные в первой половине прошлого века [1], эти соединения и сегодня представляют интерес для ученых-химиков с точки зрения теории химической связи. В области

практического применения комплексы общей формулы $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ (где $\text{M}=\text{Tc}, \text{Re}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) имеют неоспоримые преимущества при нанесении металлических пленок методом парофазной металлизации [2, 3]. Кроме этого, карбонильные комплексы рения с гетероциклическими азотсодержащими лигандами обладают способностью к люминесценции и являются неорганическими люминофорами [4—6].

Существенным препятствием в развитии координационной химии данного вида комплексов

© А.Н. Шаповал, Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко, 2008

является сложность получения как простых карбониллов, так и их производных, в том числе карбонилгалогенидов рения. Все существующие современные методы [7, 8], несмотря на имеющиеся отличия от первоначального метода [1], применяют автоклавную методику, что делает проведение синтеза не только неудобным, но и опасным.

В своем первом сообщении, посвященном синтезу пентакарбонилгалогенидов рения (I) [9], нами был предложен принципиально новый, сравнительно простой метод получения пентакарбонилхлоридов и пентакарбонилбромидов рения (I). Методика основана на восстановлении перрената калия гипофосфитом натрия в открытой системе. Средой для проведения реакции восстановления служила смесь соответствующей галогеноводородной и муравьиной кислот. При достижении температуры кипения смеси в раствор подавали порционно по каплям концентрированную серную кислоту. Применение H_2SO_4 необходимо для разложения муравьиной кислоты и приводит к повышению температуры кипения раствора, что немаловажно при получении $Re(CO)_5Cl$. Применение данного метода позволяет получать соединения $Re(CO)_5Cl$ и $Re(CO)_5Br$ с выходом 82—84 %.

При получении $Re(CO)_5I$ описанным методом возник ряд сложностей. Во-первых, иодистоводородная кислота, поступающая в продажу, требует дополнительной очистки, поскольку содержит значительные количества элементарного иода. Во-вторых, добавление в реакционную смесь серной кислоты приводит к окислению HI и появлению I_2 в растворе. Оба этих фактора вызывают появление кристаллического иода на возгоне, что приводит к загрязнению целевого продукта. Кроме того, в связи с уменьшением концентрации I^- в реакционной смеси резко сокращается выход $Re(CO)_5I$.

Для очистки HI мы применяли различные методы. Наилучший результат показал метод экстракции иода раствором три-*n*-бутилфосфата в бензоле [14]. Даже для сильно потемневшей кислоты однократная экстракция обеспечивает практически полное удаление иода.

При синтезе $Re(CO)_5I$ в качестве водоотнимающего агента в процессе разложения муравьиной кислоты мы использовали ортофосфорную кислоту. Замена H_2SO_4 на H_3PO_4 обеспечивает полное разложение $HCOOH$ на CO и воду, не окисляя при этом I^- . Кроме того, при использовании ортофосфорной кислоты не происходит внесение дополнительных соединений в раствор, так как ортофосфат образуется в ходе окисления гипофосфита в процессе восстановления перрената калия.

Для обеспечения достаточного количества иодид-иона в реакционную смесь добавляли KI в количестве, составляющем примерно 30 % от массы используемого перрената. Данное количество иодида калия найдено эмпирически и полностью обеспечивает потребность реакционной смеси в иодид-ионе.

В ходе проведения реакции синтеза пентакарбониодида рения по описанной методике нами отмечен этап образования устойчивого побочного продукта. Данный продукт представляет собой черное кристаллическое вещество, растворимое в ацетоне. После промывки спиртовым раствором KI и диэтиловым эфиром вещество идентифицировали методом электронной спектроскопии как K_2ReI_6 [11, 12]. Полученная спектральная картина в видимой области и близком ультрафиолете представлена на рис. 1.

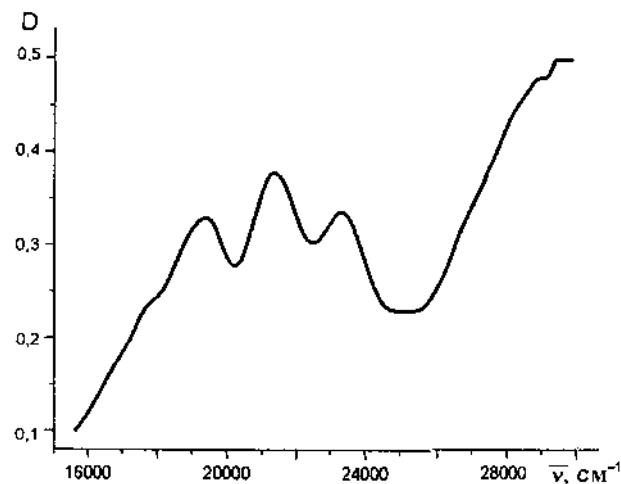


Рис. 1. ЭСП K_2ReI_6 в ацетоне, $C=10^{-3}$ моль/л.

Только в ходе синтеза $Re(CO)_5I$ отмечено выпадение промежуточного продукта восстановления Re^{+4} , что связано с внесением дополнительного иона K^+ , выступившего в роли осадителя для $[ReI_6]^{2-}$. В случае синтеза карбонилбромидного и карбонилхлоридного производных Re^{+1} спектрофотометрически также отмечена стадия образования гексагалогенида рения в степени окисления +4, но отсутствие ионов металла в количестве, достаточном для образования кристаллического осадка, не позволяет выделить данный продукт из реакционной среды [11].

Важно отметить, что не следует добавлять более 3 ммоль KI на 1 г перрената калия, поскольку избыток приводит к значительному увеличению времени синтеза целевого продукта. Данный факт связан с процессом осаждения K_2ReI_6 , то есть вы-

ведению рения из зоны протекания реакции. Таким образом, следует придерживаться оптимального количества добавляемого иодида калия — достаточного для образования $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ и с минимальным образованием K_2ReI_6 .

Дальнейший нагрев при постоянном перемешивании приводит к восстановлению рения до степени окисления +1 в виде пентакарбонилиодида, что сопровождается образованием белого налета в нижней части обратного холодильника.

Время реакции составляет порядка 3.5—5 ч в зависимости от объема реакционного раствора, насыщенности и чистоты галогенводородной кислоты. Кристаллический налет белого цвета аккуратно смывали этиловым спиртом со стенок обратного холодильника на фильтр Шота и отфильтровывали.

Целевой продукт $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ требует дополнительной очистки из-за примесей элементарного иода. Трехкратная промывка избытком спиртового раствора KI обеспечивает достаточную очистку. При необходимости получения продукта повышенной чистоты кристаллы подвергают возгонке и сублимации в атмосфере CO.

Соединение $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, полученное по приведенной методике безавтоклавного восстановления в смеси кислот, идентифицировали методом ИК-спектроскопии. Твердые образцы растирали с KBr и прессовали в таблетки. ИК-спектры регистрировали в диапазоне 400—4000 см^{-1} на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Полученная спектральная картина в ИК-диапазоне представлена на рис. 2. Зарегистрированные максимумы хорошо согласуются с литературными данными ИК-спектров твердофазных образцов соединений $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ (2151, 2035, 1990, 587) [13] и $\text{Tc}(\text{CO})_5\text{I}$ (2148, 2049, 2002, 585 см^{-1}) [14].

Для целевого продукта $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ проведен элементный анализ. Re, г (в 0.1 г вещества): найдено 0.0398, вычислено 0.0410. I, г (в 0.1 г вещества): найдено 0.0272, вычислено 0.0280.

Разложение комплекса проводили посредством спекания с Na_2CO_3 . Содержание рения определялось методом осаждения в виде перренат-нитрона [15]. Образованный после удаления осадка раствор анализировали на содержание иода. Излишек нитрона из фильтрата удаляли, добавляя избыток азотной кислоты. Вторично отфильтрованный раствор подвергали нагреванию для полного перевода иода в иодат. Далее проводили анализ на иод по известному методу Бобиньи [16].

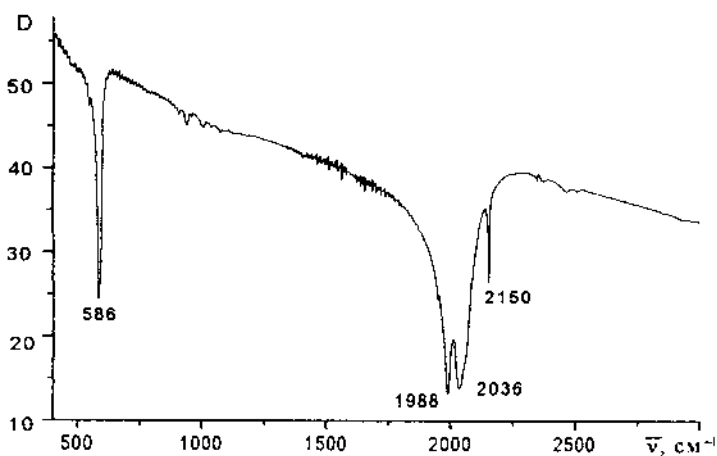


Рис. 2. ИК-спектр $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$.

Таким образом, модернизирован разработанный нами ранее метод синтеза [9] с целью получения $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ и оптимизированы его параметры. При этом процесс происходит в “мягких условиях” открытой системы без применения в качестве восстановителей газообразных CO и H_2 . Состав и строение $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Полученные в результате исследований данные позволяют нам рассматривать карбонилиодид рения (I) как химическую модель соответствующего комплекса технеция (I). Данное сходство раскрывает широкие возможности для разработки новых методов синтеза карбонилсодержащих комплексов на основе технеция (I). Кроме того, простота и безопасность синтеза комплексов общей формулы $\text{M}(\text{CO})_5\text{I}$ (где $\text{M} = \text{Re}, \text{Tc}$) позволяют рассматривать их как удобные исходные соединения для получения сложных органометаллических производных на основе карбониллов рения и технеция. Также становится более доступным синтез соединений рения и технеция в промежуточных степенях окисления.

РЕЗЮМЕ. Розроблено новий метод синтезу реній (I) пентакарбоніййодиду шляхом відновлення калій перренату в умовах відкритої системи. Відновлення проводили натрій гіпофосфітом у суміші йодистоводневої та мурашиної кислот. Склад і будову цільового продукту встановлено методами ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу.

SUMMARY. The new method of synthesis rhenium (I) pentacarbonyl iodide is developed by the reduction of potassium perrhenate in the conditions of the “open system”. The reductions carry out by the sodium hypo-

phosphite in the mixture of hydroiodic and formic acids. Composition and structure of having a special purpose product is set by the methods of IR-spektroskopy and element analysis.

1. Hieber W., Schulten H. // Z. Anorg. Allgem. Chem. -1939. -**243**, № 2. -P. 164—173.
2. Штеменко А.В., Тихонов В.И., Мамросов А.С. // Вопросы химии и хим. технол. -2000. -№ 2. -С. 24—29.
3. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. -М.: Наука, 2000.
4. Kenneth Kam-Wing Lo, Ka-Shing Sze, Keith Hing-Kit Tsang, Nianyong Zhu // Organometallics. -2007. -**26**. -P. 3440—3447.
5. Coppo P., Duati M., Kozhevnikov V.N. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. -2005. -**44**, № 12. -P. 1806—1810.
6. Pope S.J.A., Benjamin J.C., Faulkner S., Laye H. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2005. -№ 8. -P. 1482—1490.
7. Брауэр Т. Руководство по неорганическому синте-

зу. -М.: Мир, 1986. -Т. 6. -С. 2062.

8. Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Скидан Н.А. Синтез пентакарбонилгалогенидов технеция (I) // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 11. -С. 11—14.
9. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2005. -№ 3. -С. 32, 33.
10. Tuck D.G., Walters R.M., Hoodhouse E. // J. Chem. and Ind. -1963. -**32**, № 5. -P. 1352.
11. Briscoe H.V.A., Robinson P.L., Rudge A.J. // J. Chem. Soc. (London). -1931. -№ 9. -P. 3218.
12. Biltz W. // Z. Anorg. Chem. -1937. -**234**, № 2. -P. 142—149.
13. Kariuki D.N., Kettle S.F. // Inorg. Chem. -1978. -17, № 4. -P. 1018—1022.
14. Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Борисова И.В. и др. // Радиохимия. -1990. -№ 6. -С. 14—21.
15. Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2007. -№ 5. -С. 35—39.
16. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966. -С. 817.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 31.01.2008

УДК 544.723

Ю.И. Тарасевич, Г.Н. Малыш

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТАЛЬКА

Показано, что базальные и боковые грани кристаллов талька обладают различной энергетикой. Гидрофильность боковых граней кристаллов талька обеспечивают принадлежащие им активные центры. Поверхность базальных граней с ее инертными силоксановыми связями гидрофобна. Определены основные физико-химические и термодинамические характеристики боковых и базальных граней кристаллов талька.

Тальк в научных и технологических исследованиях рассматривается как типичный гидрофобный материал [1, 2]. Соответственно он нашел широкое применение в качестве наполнителя полимерных сред [3], при производстве лекарственных препаратов [4], в парфюмерно-косметической промышленности [5, 6].

По данным различных источников контактный угол смачивания талька водой θ , который служит мерой его гидрофильно-гидрофобных свойств, изменяется в довольно широких пределах от 90° [2] до 69° [7]. Это говорит о том, что на поверхности талька наряду с гидрофобными участками имеются и гидрофильные, то есть поверхность талька энергетически неоднородна.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы установить структурную причину энергетиче-

ской неоднородности поверхности этого слоистого силиката, найти соотношение участков двух типов и на основании адсорбционных и калориметрических данных оценить их роль в формировании суммарных свойств поверхности талька.

В качестве объектов исследования использовался тальк из северо-восточной провинции Хейлунцзян (КНР) и два образца палыгорскита из Черкасского месторождения глин (Украина) и месторождения Аттапульгус (штат Джорджия, США). Чтобы присущие структуре палыгорскита цеолитные каналы размером 0.64×0.37 нм не влияли на физико-химические характеристики его внешней поверхности, образцы этого минерала подвергали предварительной термической обработке при 500°C . В результате происходит необратимый переход палыгорскит I $\rightarrow$ палыгорскит II. В структу-

© Ю.И. Тарасевич, Г.Н. Малыш, 2008

ре последнего цеолитные каналы отсутствуют [8].

Удельную поверхность исследуемого образца талька определяли по данным низкотемпературной адсорбции паров азота (стандартная объемная адсорбционная установка ASAP 2000М фирмы Micromeritics, США) с использованием уравнения БЭТ.

Поверхность по БЭТ для двух образцов палыгорскита находили исходя из изотерм адсорбции паров бензола, измеренных при 20 °С на лабораторной установке с кварцевыми пружинными весами Мак Бэна–Бакра. Эту установку также использовали для получения изотерм адсорбции паров воды при 20 °С на всех трех исследуемых образцах. Их температура предварительного вакуумирования составляла 150 °С, остаточное давление паров и газов в установке — $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па, чувствительность кварцевых спиралей 1 мг/мм. При расчете поверхностей исследуемых образцов использовали стандартные молекулярные площадки для азота ($\omega = 0.162 \text{ нм}^2$) и бензола ($\omega = 0.40 \text{ нм}^2$).

Суммарные интегральные теплоты смачивания сорбентов водой находили с помощью микрокалориметра Кальве фирмы Setaram (Франция) по методике [9]. Удельную теплоту смачивания сорбентов определяли как $q = Q/\Sigma$, где Σ — удельная поверхность по азоту или бензолу.

На рис. 1 представлена структурная схема трехслойного (типа 2:1) триоктаэдрического (все октаэдрические позиции структуры минерала заполнены катионами Mg^{2+}) слоистого силиката талька. Его базальные грани представлены силоксановыми группами, заряд на атомах кислорода которых полностью скомпенсирован атомами кремния. Лишь в случае гетеровалентного изоморфизма $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ в тетраэдрических сетках структуры атомы кислорода базальных граней слоистых силикатов приобретают отрицательный заряд, который компенсируется обменными катионами. Однако такой изоморфизм характерен для

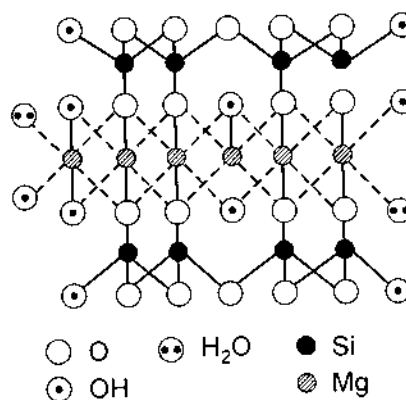


Рис. 1. Структурная схема талька.

триоктаэдрического слоистого силиката вермикулита, но не талька [10]. В результате молекулы воды слабо взаимодействуют с атомами кислорода базальных граней кристаллов талька, и контактный угол смачивания вода–базальные грани этого минерала, измеренный на воздухе, составляет $\theta_a = 80^\circ$ [2].

В результате разрыва связей Si–O–Si и Mg–O–Mg в тетраэдрических и октаэдрических сетках кристаллов талька на боковых его гранях появляются координационно ненасыщенные атомы кремния и магния, которые достраивают свои координационные полиэдры гидроксильными группами и молекулами воды (см. рис. 1). Свойства таких гидроксильных групп детально рассмотрены в монографии [10].

Для настоящего обсуждения важно, что строение боковых граней кристаллов талька практически повторяет строение поверхности слоистоленточного силиката палыгорскита [11]. Поэтому зная долю боковых граней кристаллов талька (15 % [12]) в его общей поверхности и сорбционно-гидрофильные характеристики палыгорскита, отнесенные к 1 м^2 его поверхности, можно с использованием метода аналогий вычленить из общей изотермы адсорбции паров воды на тальке ту часть,

Т а б л и ц а 1

Адсорбционные свойства природного талька и термически обработанных при 500 °С образцов палыгорскита

Минерал	$\Sigma(\text{N}_2)$	$\Sigma(\text{C}_6\text{H}_6)$	Вода			
	$\text{м}^2/\text{г}$		a_m , ммоль/г	ω , нм^2	Q , Дж/г	q , мДж/м ²
Тальк китайский	5.1	—	0.05	0.17	0.99	194
Палыгорскит украинский	—	123	2.0	0.102	59.0	480
Палыгорскит американский	—	70	1.23	0.095	—	—

которая обязана сорбции на боковых гранях его кристаллов.

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что термически обработанные палыгорскиты, так же, как и их природные образцы [8], являются гидрофильными материалами. Об этом свидетельствует поверхность ω , приходящаяся на одну молекулу H_2O ("посадочная площадка") в условном монослое, близкая к значению $\omega=0.108 \text{ нм}^2$ при плотной упаковке молекул воды, и значение $q=480 \text{ мДж/м}^2$, существенно превышающее теплоту фазового перехода пар—жидкость $Q=118 \text{ мДж/м}^2$, которая разделяет гидрофильные и гидрофобные поверхности [13].

Значения $\omega=0.17 \text{ нм}^2$ и $q=194 \text{ мДж/м}^2$ (табл. 1) указывают на существенно меньшую гидрофильность поверхности талька. Оцененное с помощью объединенного уравнения Гиббса–Гельмгольца–Юнга значение контактного угла смачивания поверхности талька водой, определенное в ее насыщенных парах, составляет $\theta_v=73^\circ$ [14]. Все это свидетельствует о гидрофобно-слабогидрофильном характере суммарной поверхности этого минерала.

Начальный участок изотермы адсорбции паров воды на тальке выпуклый (рис. 2), характерный для взаимодействия первых молекул воды с гидрофильными группами. Как уже было отмечено ранее, такие группы находятся на поверхности боковых граней кристаллов талька $\Sigma_{\text{бок}}=0.15 \cdot \Sigma_{\text{общ}}=0.8 \text{ м}^2/\text{г}$.

Используя данные по удельной адсорбции воды на 1 м^2 поверхности термически обработанного палыгорскита, мы построили изотерму адсорбции воды на боковых гранях кристаллов талька. Ее участок до относительных давлений $P/P_S=0.5$ представлен на кривой 2 рис. 2. Расчет $a(P/P_S)$ при более высоких значениях P/P_S нерационален, так как капиллярная конденсация в мезопорах палыгорскита искажает удельную адсорбцию воды на единице его поверхности и, конечно, будет искажать результаты адсорбции на боковых гранях кристаллов талька.

Расчет по уравнению БЭТ адсорбционной кривой для боковых граней дает величину $a_m=0.015 \text{ ммоль/г}$. Деление $\Sigma_{\text{бок}}=0.8 \text{ м}^2/\text{г}$ на это значение дает величину $\omega=0.09 \text{ нм}^2$, близкую к $\omega=0.08 \text{ нм}^2$, характерной для высокогидрофильного Са-каолинита [10]. Более низкие по сравнению с $\omega=0.108 \text{ нм}^2$ величины посадочных площадок для Са-каолинита и боковых граней кристаллов талька связаны с кластерной адсорбцией первых молекул воды на гидрофильных центрах поверхности [15].

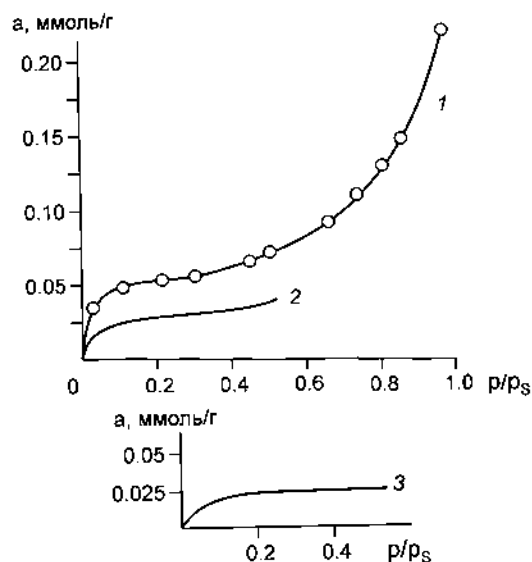


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды при 20°C на тальке (1), его боковых (2) и базальных (3) гранях структуры.

По разности между общей изотермой и изотермой, характерной для боковых граней, была рассчитана изотерма адсорбции паров воды на базальных гранях кристаллов талька (рис. 2, кривая 3). Ее обработка в координатах уравнения БЭТ дает величину $a_m=0.025 \text{ ммоль/г}$ и, соответственно, значение $\omega=0.29 \text{ нм}^2$, характерное также для гидрофобного октадециламмониевого каолинита [16].

Пользуясь физико-химическим аппаратом, разработанным для оценки термодинамических характеристик гидрофобных и гидрофильных поверхностей [1, 16], а также уравнением Касси [17], были оценены свойства боковых и базальных поверхностей кристаллов талька. Они представлены в табл. 2. Видны ярко выраженный гидрофильный характер поверхности боковых граней и, наоборот, гидрофобность базальных граней кристаллов талька. На это, например, указывает низкая поверхностная свободная энергия $\sigma_S=127 \text{ мДж/м}^2$ базальных граней, характерная для гидрофобных низкоэнергетических поверхностей с $\sigma_S < 100\text{—}150 \text{ мДж/м}^2$ [1]. Величина $\theta_v=80^\circ$ (см. табл. 2) для базальных граней также присуща гидрофобным поверхностям [13]. Полученное значение совпадает с результатами определения θ в работах [18, 19].

Таким образом, приведенные в настоящей статье данные показывают, что базальные и боковые грани кристаллов талька различаются по своей энергетике. Свойства активных центров бо-

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики базальных и боковых граней кристаллов талька

Характеристики	Боковые грани	Базальные грани
Поверхность по адсорбции азота Σ , м ² /г	0.8	4.3
Площадка, занимаемая молекулой воды в условном монослое по БЭТ, ω , нм ²	0.09	0.29
Удельная теплота смачивания водой q , мДж/м ²	480	144
Контактный угол смачивания в насыщенных парах воды θ_v , град	23	80
Поверхностная свободная энергия σ_s , мДж/м ²	480	127
Избыточная поверхностная энтальпия H_s , мДж/м ²	535	196
Избыточная поверхностная энтропия S_s , мДж/(м ² ·К)	0.19	0.24

ковых граней делают последние гидрофильными. Поверхность базальных граней с ее инертными силоксановыми связями гидрофобна. Поскольку тальк обладает слоистой структурой и поверхность его базальных граней существенно превосходит поверхность боковых, то технологически тальк ведет себя преимущественно как гидрофобный материал.

РЕЗЮМЕ. Показано, що базальні та бічні грані кристалів тальку характеризуються різною енергетикою. Гідрофільність бічних граней обумовлюється наявністю на ній активних центрів. Поверхня базальних граней з інертними силоксановими зв'язками є гідрофобною. Визначено основні фізико-хімічні та термодинамічні характеристики бічних і базальних граней кристалів талька.

SUMMARY. It is shown that basal and side faces of talc crystals exhibit different energetics. The hydrophilicity of side faces is caused by the active centres located thereon. The surface of basal faces which possess inert siloxane bonds is hydrophobic. Main physicochemical and thermodynamic characteristics of basal and side faces of talc crystals are determined.

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. -М.: Химия. 1975.
2. Стрельцын Г.С. // Коллоид. журн. -1968. -30, № 4. -С. 592—595.
3. Тараканов О.Г., Шапов И.В., Альперн В.Д. Наполненные пенопласты. -М.: Химия, 1989.

4. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. -Киев: Наук. думка, 1969.
5. Каспаров Г.Н. Парфюмерно-косметическое руководство. - М.: Агропромиздат, 1989.
6. Вилламо Х. Косметическая химия. -М.: Мир, 1990.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: Химия, 1989.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
9. Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И. // Коллоид. журн. -1976. -38, № 1. -С. 188—191.
10. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
11. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
12. Okuda S., Inoue K., Williamson W.O. // Proc. Internat. Conf. (Tokyo, Sept. 1969). -Jerusalem: Israel Univ. Press., 1969. -Vol. 1. -P. 31—41.
13. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперим. химия. -1993. -29, № 2. -С. 100—115.
14. Тарасевич Ю.И. // Коллоид. журн. -2007. -69, № 2. -С. 235—243.
15. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2007. -43, № 3. -С. 176—182.
16. Тарасевич Ю.И. // Там же. -2006. -42, № 3. -С. 133—149.
17. Cassie A.B. // Disc. Faraday Soc. -1948. -№ 3. -P. 11—16.
18. Michot L., Villieras F., Francois M. et al. // Langmuir. -1994. -10, № 10. -P. 3765—3773.
19. Malandrini H., Clauss F., Partyka S., Douillard J.M. // J. Colloid and Interface Sci. -1997. -194, № 1. -P. 183—193.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 20.02.2008

УДК 541.138.2

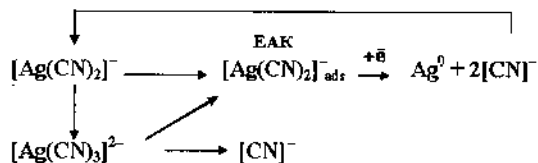
О.Л. Берсірова

ВПЛИВ МАТЕРІАЛУ ЕЛЕКТРОДА НА СТАДІЮ РОЗРЯДУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО АКТИВНОГО КОМПЛЕКСУ СРІБЛА (I) З БОРАТНО-ФОСФАТНО-КАРБОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Досліджено вплив матеріалу електрода на стадію утворення електрохімічно активного комплексу (ЕАК) при відновленні срібла (I) з боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) буферного електроліту на основі диціаноаргентатного комплексу. Встановлено, що в БФК-електроліті, розчині з високим йонним фоном, при розряді ЕАК — адсорбованого на поверхні електрода диціаноаргентатного комплексу $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, спостерігається залежність параметрів електродної стадії від матеріалу електрода. Зроблено висновок, що ця залежність має місце при внутрішньосферному механізмі електрохімічної стадії, коли ЕАК, що приймають участь в переносі електрона, взаємодіють з електродом не тільки електростатично, а й з утворенням кластерних зв'язків метал—метал.

Дослідженню кінетики електроосадження срібла з диціаноаргентатних комплексів присвячено низку робіт [1—6]. Але механізм процесу відновлення срібла з диціаноаргентатних комплексів все ще обговорюється в літературі. Визначеності ж з питання про механізм електрохімічної стадії процесу в літературі немає. Крім того, наявні в літературі дані стосуються вивчення електрохімічного відновлення срібла (I) лише з диціаноаргентатних електролітів, що не містять буфер, який стабілізує електрохімічний процес.

Як було показано у наших попередніх роботах [7—9], процес відновлення срібла з боратно-фосфатно-карбонатного електроліту протікає стадійно, через стадію адсорбції на поверхні електрода, а електрохімічно активним комплексом виступає диціаноаргентат. За умов високих струмів утворюються комплекси $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ в прикатодних шарах, які є електрохімічно неактивні. В цьому випадку розряду передують гомогенна хімічна стадія з утворенням електрохімічно активного комплексу (ЕАК) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Загальна схема процесу має вигляд:



Розряд електрохімічно активного комплексу (ЕАК) може протікати як по зовнішньосферному, так і по внутрішньосферному механізму. Під зов-

нішньосферним механізмом розуміють випадок, коли ліганди внутрішньої координаційної сфери електрохімічно активного комплексу, що приймає безпосередню участь у реакції переходу, відділені від атомів електрода одним чи більше числом лігандів або молекул розчинника. При внутрішньосферному механізмі один або більше лігандів внутрішньої координаційної сфери ЕАК утворюють безпосередні хімічні зв'язки з атомами електрода, в окремому випадку можливе утворення кластерів із зв'язком метал—метал. Іншими словами, можна сказати, що при зовнішньосферному механізмі центри ЕАК розміщені у зовнішній площині шару Гельмгольца, а при внутрішньосферному механізмі ЕАК, що приймають участь в електрохімічній стадії, знаходяться в області внутрішньої частини площини Гельмгольца, тобто між поверхневими атомами електрода та зовнішньою площиною шару Гельмгольца.

Діагностика внутрішньосферного та зовнішньосферного механізмів базується на дослідженні впливу будови подвійного електричного шару на швидкість електродного процесу при уповільненій стадії реакції переходу або дослідженні впливу матеріалу електрода на кінетичні параметри електрохімічної стадії, що визначаються, при постійному складі електроліту, тобто побічному впливу ПЕШ. Залежність кінетичних параметрів електрохімічної стадії від матеріалу електрода у випадку зовнішньосферного механізму розряду ЕАК повинна знаходитися у відповідності з поправкою Фрумкіна [11, 12].

Таким чином, одним з важливих критеріїв, що дозволяє встановити механізм електрохімічної стадії процесу, а саме тонкий внутрішньо або зовнішньосферний механізм розряду електрохімічно активних комплексів, є дослідження впливу матеріалу електрода на кінетичні параметри електрохімічної стадії розряду координаційних йонів [13].

Для встановлення механізму електрохімічної стадії процесу нами були проведені дослідження впливу матеріалу електрода (мідь, срібло та платина) на кінетичні параметри електрохімічної стадії розряду координаційних йонів.

Робочі розчини готували з реактивів кваліфікації х.ч. на бідистильованій воді. Усі реактиви попередньо було перекристалізовано. Величина рН складала 7.0 ± 0.1 та корегувалася борною кислотою. Розчин електроліту готувався безпосередньо з диціаноаргентату калію. Зважену сіль $\text{KAg}(\text{CN})_2$ розчиняли у бідистильованій воді. В отриманий розчин додавали боратно-фосфатно-карбонатний буфер, який підвищував йонну силу розчину та стабілізував стан йонів в об'ємі електроліту та в прикатодних шарах у процесі електролізу.

Склад боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) розчину, г.л⁻¹: диціаноаргентат калію (в перерахунку на метал) — 30–45; карбонат калію — 5–6; гідрофосфат калію — 8–12; дигідрофосфат калію — 10–15; борна кислота — 20–25.

Експерименти проводили в термостатованій електрохімічній комірці ЯСЕ-2, об'ємом 50 мл, у широкому діапазоні температур (15–70 °С). Температуру розчинів підтримували за допомогою термостата марки УТУ-4 з точністю до ± 0.1 °С.

Робочим електродом був платиновий дріт діаметром 1 мм, запаяний у скло. В якості матеріалу робочого електрода використовували мідь, платину та електрохімічне срібло. Для отримання останнього на торець платинового дроту з робочого розчину електроліта наносили покриття шаром електролітичного срібла, товщиною 1.5 мкм, при поляризації 0.150 В. Отримані при цьому покриття були білого кольору, дрібнокристалічні, добре зчеплені з матеріалом основи.

Як анод використовували срібну пластинку. Усі вимірювання потенціалів проводили відносно хлорсрібного електрода порівняння марки ЕВЛ-1М1, зануреного в насичений розчин хлориду калію.

Початкові потенціали мідного, срібного та платинового електродів у досліджуваному розчині при температурі 16 °С складалі: -0.015 , $+0.200$ та -0.040 В (відносно хлорсрібного елект-

рода) відповідно, вони збільшувалися прямопропорційно підвищенню температури, причому нахил $\Delta\phi_{\text{H,Ag}}/\Delta T = \Delta\phi_{\text{H,Pt}}/\Delta T$ склав $5.6 \cdot 10^{-4}$ мВ·град⁻¹.

Стационарні та нестационарні вольт-амперні характеристики отримували на потенціостаті ПИ-50-1 з програматором ПР-8. Залежності струму від потенціалу реєстрували за допомогою двохкоординатного прибору ПДА-1. Нестационарні поляризаційні залежності отримували в широкому діапазоні швидкостей розгортки потенціалу: від $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ В·с⁻¹. Методика, що застосовувалася, добре забезпечувала відтворюваність отриманих результатів.

Стационарні поляризаційні криві в тафелевих координатах дали прямі лінії (рис. 1), з нахилів яких були розраховані коефіцієнти переносу α та струми обміну j_0 . Результати таких розрахунків наведені в табл. 1.

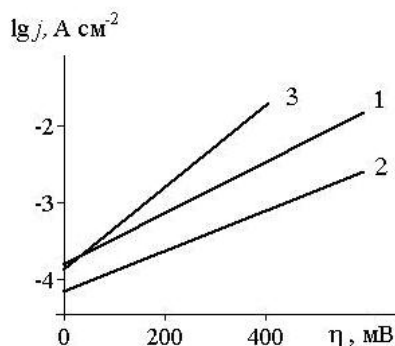


Рис. 1. Стационарні поляризаційні криві, отримані на різних електродах: 1 — срібний; 2 — платиновий; 3 — мідний. Температура — 26 °С.

Аналізуючи дані рис. 1. і табл. 1, бачимо, що параметри електрохімічної стадії залежать від матеріалу електрода. Так, порівнюючи дані при температурі 26 °С, видно, що тафелевський нахил (b , В), отриманий при відновленні срібла на мідному електроді, у 2 рази менший від нахилів, отриманих для процесу на сріблі чи платині. Відрізняються також струми обміну. На рис. 2 у координатах електрохімічної кінетики наведено стационарні поляризаційні криві, одержані при різних температурах на досліджуваних матеріалах електрода. В усіх випадках коефіцієнт переносу α зменшується із зростанням температури. Але нахили $d\alpha/(1/T)$, отримані на різних електродах, різні (рис. 3). Так, при відновленні срібла на міді величина нахилу складає $4.1 \cdot 10^2$, на сріблі — $1.75 \cdot 10^2$, а на платині — $1.0 \cdot 10^2$.

Тобто електрохімічна стадія процесу відновлення срібла (I) у боратно-фосфатно-карбонатно-

Т а б л и ц я 1

Кінетичні параметри — тафеліві нахили, коефіцієнти переносу та струми обміну, отримані на різних електродах при різних температурах

T, °C	Срібло			Платина			Мідь		
	b	α	j_0 , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	b	α	j_0 , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	b	α	j_0 , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
16.5	0.26	0.22	0.10	—	—	—	—	—	—
26	0.30	0.20	0.18	0.41	0.15	0.08	0.18	0.34	0.12
33	0.32	0.19	0.18	0.43	0.14	0.10	—	—	—
40	0.37	0.17	0.33	0.44	0.14	0.18	0.19	0.29	0.25
45	—	—	—	—	—	—	0.22	0.29	0.27
47	0.43	0.15	0.50	0.48	0.13	0.56	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	0.25	0.26	0.44
55	—	—	—	—	—	—	0.26	0.25	0.45

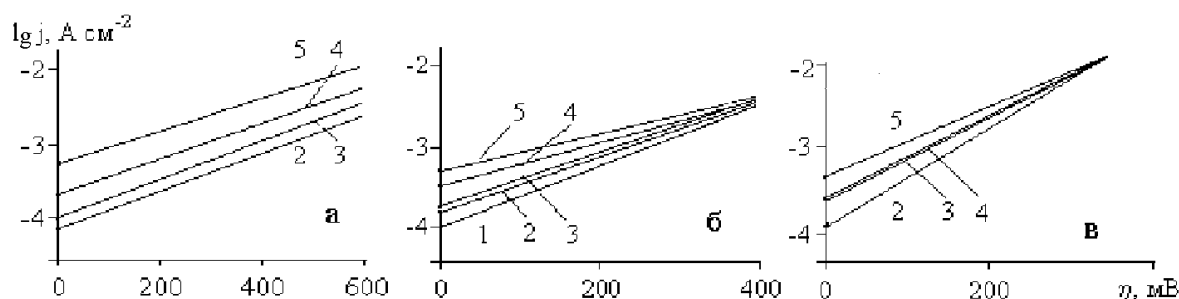


Рис. 2. Початкові участки поляризаційних кривих відновлення срібла на платині (а), сріблі (б) та міді (в) у координатах електрохімічної кінетики.

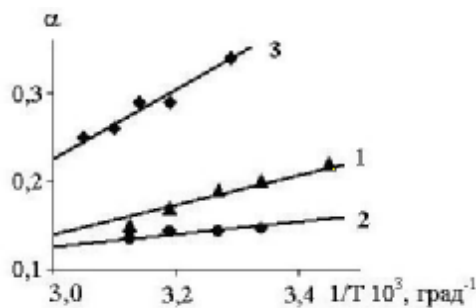


Рис. 3. Залежність коефіцієнта переносу α від оберненої температури: 1 — срібний; 2 — платиновий; 3 — мідний електрод.

му електроліті залежить від матеріалу підкладки.

Це може бути пов'язано з енергетикою поверхні електрода. Так, потенціал нульового заряду $E_{q=0}$ складає для платини +0.200, срібла — +0.050, міді — −0.200 В (за водневою шкалою) [10].

Згідно з приведеною шкалою потенціалів Л.І. Анторопова, $\phi = E + E_{q=0}$, де $E_{q=0}$ — потенціал нульового заряду (В). Таким чином, перераховані із урахуванням потенціалу нульового заряду, потенціали поверхні ϕ склали: для платини −0.040, срібла 0.00, міді +0.435 В.

Тобто із позитивно зарядженою поверхнею міді комплексні диціаноаргентат-іони можуть взаємодіяти з утворенням зв'язків типу метал електрода—метал внутрішньої координаційної сфери комплексного йона, а не тільки електростатично, як для випадку нейтральних або негативно заряджених поверхонь срібла та платини.

Енергія активації також є однією з найважливіших характеристик електродного процесу, швидкість якого є функціональною залежністю його термодинамічних характеристик та потенціалу електрода і визначається конкретною уповільненою стадією, тобто конкретним механізмом електрохімічної реакції.

Значення енергії активації електрохімічного відновлення срібла (I) на різних матеріалах основи — сріблі, платині, міді, визначені для електрохімічної стадії та дифузії, представлені у табл. 2.

Енергію активації дифузії було розраховано з температурної залежності коефіцієнтів дифузії, що ми отримали із стаціонарних та нестаціонарних даних вольтамперометрії, при відновленні срібла (I) на електродах з різних матеріалів.

Енергія активації дифузії у рамках похибки

Т а б л и ц я 2

Енергія активації (кДж·моль⁻¹) електрохімічного відновлення срібла (I) на різних підкладках

Матеріал електрода	W_e	W_D
Платина	64.2	30.1
Срібло	65.6	30.3
Мідь	58.2	30.0

незмінна для випадку протікання процесу відновлення срібла на усіх матеріалах електрода і має значення 30.2 ± 0.1 кДж·моль⁻¹, що відповідає величині для дифузійної складової енергії активації.

Енергія ж активації електрохімічної реакції, розрахована за температурною залежністю струмів обміну, відрізняється і для процесу на міді має майже на 10 кДж·моль⁻¹ менше значення, ніж для процесів на сріблі та платині. Така залежність енергії активації електрохімічної реакції від матеріалу електрода зазвичай має місце при внутрішньосферному механізмі. Це узгоджується з експериментом, коли розряд йона проходить через стадію адсорбції на поверхні, скоріш за все, за умов утворення кластерного зв'язку.

Таким чином, у БФК-електроліті, розчині з високим йонним фоном, при розряді ЕАК — адсорбованого на поверхні електрода діціанорагентадного комплексу, спостерігається залежність параметрів електродної стадії від матеріалу електрода. Ця залежність має місце при внутрішньосферному механізмі електрохімічної стадії, коли ЕАК, що приймають участь у переносі електрону, взаємодіють з електродом не тільки електростатично, а й з утворенням кластерних зв'язків метал—метал.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние материала электрода на стадию разряда электрохимически активного комплекса (ЭАК) серебра (I) из боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) буферного электролита на основе дицианоаргентатного комплекса. Установлено, что в БФК-электролите, растворе с высоким ионным фоном, при разряде ЭАК — адсорбированного на поверхности электрода дицианоаргентатного комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, наблюдается зависимость параметров электродной стадии

от материала электрода. Сделан вывод о том, что эта зависимость имеет место при внутрисферном механизме электрохимической стадии, когда ЭАК, принимающие участие в переносе электрона, взаимодействуют с электродом не только электростатически, а и с образованием кластерных связей металл—металл.

SUMMARY. The influence of electrode's material on the stage of silver (I) electrochemical active complex (EAC) discharge from borate-phosphate-carbonate (BPC) buffered electrolyte on base of dicyanoargentate complex has been investigated. In the BPC electrolyte — solution with high ions fone, at the discharge of EAC, adsorbed on the electrode surface dicyanoargentate complex $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ we can see dependence of the parameters of electrode stage on the electrode materials. This phenomena is in case of intraspherical mechanism of electrochemical stage, when EAC, that participate in electron transfer, interaction take of electrode not so by electrostatic, but with clusters links metal—metal creation, too.

1. Семерюк В.И. // Журн. прикл. химии. -1955. -28. -С. 1240—1246.
2. Бек Р.Ю., Кудрявцев Н.Т., Нечаев Е.А. // Журн. физ. химии. -1962. -36, № 11.- С. 2506—2508.
3. Ямпольский А.М. Нецианистые электролиты серебрения. -ИТЛ., ЛДНТП. -1953. -№ 65.
4. Вячеславов П.М., Грилихес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г. Гальванотехника благородных и редких металлов. -Л.: Машиностроение, 1970.
5. Груев И.Ю., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Гальваническое золочение, серебрение и палладирование в производстве радиоэлектронной аппаратуры. -М.: Радио и связь, 1981.
6. Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. -Киев: Наук. думка, 1978.
7. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И. и др. // Доп. НАН України. -2000. -№ 3. -С. 155—159.
8. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 7. -С. 63—67.
9. Берсирова О.Л., Кублановский В.С. // Вестн. Харьков. политехн. ин-та. -2005. -№ 15. -С. 35—38.
10. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Изд-е 3-е, перераб. и доп. -М.: Высш. шк., 1975.
11. Фрумкин А.Н. Электрохимия. -1965. -Т. 1. -С. 394.
12. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. -М.: Мир, 1967.
13. Крайцов В.А. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 17.12.2007

ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ *

Изучены основные факторы, влияющие на параметры образующейся газовой фазы в электрохимических технологиях. Исследовано влияние величины отклонения потенциала электрода от потенциала нулевого заряда (ПНЗ) и плотностей тока в интервале от 1000 до 10000 А/м² на отрывные размеры кислородных и водородных пузырей, выделяющихся при электролизе воды. Показано, что при электролизе растворов гидроксида натрия, серной кислоты и сульфата натрия с разным составом и рН при ионной силе, равной 2, большое отклонение потенциала электрода от ПНЗ определяет значительное уменьшение размеров пузырей по сравнению с равновесными; в разных условиях электролиза размеры пузырей зависят, главным образом, от величины плотности тока.

Электролиз воды — широко распространенный процесс в электрохимических технологиях — электрохимическом синтезе неорганических и органических веществ, гидроэлектрометаллургии, гальванотехнике. При этом образование газовой фазы может быть как основным, так и побочным процессом. Это определяет чрезвычайно широкий диапазон требований к процессу разложения воды. В некоторых производствах перенапряжение выделения газов должно быть минимальным, в других — электролиз воды желательно подавить; размеры пузырей должны быть максимальными, для ускорения их отвода из реакционной зоны, или минимальными, для увеличения их количества и повышения эффективности процессов обработки поверхности. Поэтому определить единые требования к параметрам выделяющейся газовой фазы практически невозможно. Тем не менее существуют общие закономерности образования и роста пузырей газа, выделяющихся при электролизе воды.

Размеры пузырей на электродной поверхности обычно рассматриваются для двух случаев — равновесия и электролитического выделения. В условиях равновесия параметры пузырька на электроде определяются термодинамикой поверхностей раздела фаз газ—жидкость, газ—твердое тело и твердое тело—жидкость, а силы прилипания и архимедова уравнивают друг друга:

$$F_A = F_S, \quad (1)$$

где $F_A = \nu \rho g = (\pi d^3)/6 \rho g$ — архимедова сила; $F_S = \pi a \sigma_{GL} \sin \Theta$ — сила прилипания; ν — объем пузыря; d — диаметр пузыря; g — ускорение силы тяжести; ρ — плотность жидкости; $a = d \cos \Theta$ — диаметр основания пузырька; σ_{GL} — поверхностное натяжение на границе газ—жидкость; Θ — краевой угол смачивания.

Соотношение поверхностных натяжений на границе раздела фаз реализуется через краевой угол смачивания:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{GL}}, \quad (2)$$

где σ_{SG} — поверхностное натяжение на границе твердое тело—газ; σ_{SL} — поверхностное натяжение на границе твердое тело—жидкость.

Из соотношения (1) следует, что условиям равновесия соответствует одна определенная величина равновесного диаметра пузыря:

$$d = \sin \Theta \sqrt{\frac{\sigma_{GL}}{g(\rho_L - \rho_G)}}. \quad (3)$$

Связь отрывных размеров газовых или паровых пузырей (и их объемов) с поверхностным натяжением жидкости была экспериментально подтверждена как для электролиза, так и для кипения в работах [1—5].

В электрохимических системах величины поверхностного натяжения на границе твердое тело—жидкость—газ дополнительно зависят от потенциала электрода. Было показано, что минимальная смачиваемость и максимальные размеры пузырей соответствуют потенциалу электрода, равному потенциалу нулевого заряда (ПНЗ) [5, 6]. В этих работах пузырь газа известного размера прикреплялся к поверхности платинового электрода, электрод поляризовался и регистрировался потенциал, при котором происходил отрыв пузыря. Зависимость размеров пузырьков от потенциала по форме полностью повторяла электрокапиллярную кривую — максимальный диаметр соответствовал точке ПНЗ и уменьшался по мере отклонения потенциала электрода. ПНЗ платины зависит от очень большого числа факторов — состава

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований, проект №Ф-25.3-079.

и концентрации раствора, адсорбции на поверхности электрода H^+ или OH^- -ионов, от величины рН растворов. Поэтому в разных источниках приводятся различные величины, например:

$$E_{ZC} = 0.28 - 0.04pH \quad [7]; \quad (4)$$

$$E_{ZC} = 0.56 - (0.067 \div 0.059)pH \quad [8]. \quad (5)$$

Полученные Фрумкиным и Кабановым материалы по влиянию потенциала электрода на отрывные размеры пузырей цитируются в ряде монографий и учебников в применении к электролизу воды [9—11]. При этом в них отмечается, что при электролизе большие пузыри выделяются при потенциалах электрода, близких к ПНЗ. Однако упускается из виду, что при электролизе воды условия существования пузырей на поверхности электрода кардинально отличаются от условий равновесия — за счет электрохимической реакции меняется рН приэлектродного слоя, приэлектродный слой пересыщен растворенным газом. При этом величина пересыщения обуславливается именно плотностью тока, а не потенциалом электрода [12—15]. Величина пересыщения определяет динамику роста пузыря [16] и условия влияния на пузырь инерциальных сил [17]. Кроме того, на пузыри могут действовать силы электрической природы, зависящие от напряженности электрического поля, обусловленной плотностью тока [18—20]. Установлению пределов влияния потенциала электрода и электродной плотности тока на размеры выделяющихся пузырей посвящена данная работа.

Полученная Фрумкиным и Кабановым зависимость отрывных диаметров пузырей от отклонения потенциала электрода от ПНЗ (цитируется по [6]) была перестроена нами в координатах отрывной диаметр пузыря — абсолютная величина отклонения потенциала от ПНЗ в вольтах (рис. 1). За величину ПНЗ ртутного электрода в кислой

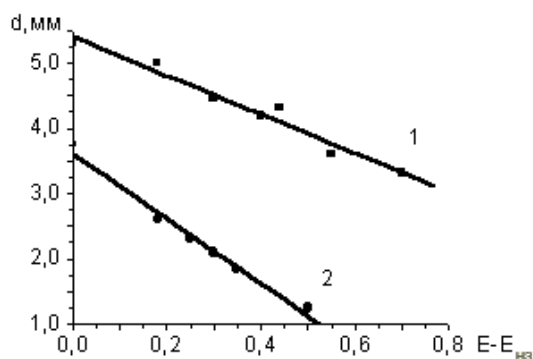


Рис. 1. Зависимость отрывных диаметров пузырей от величины отклонения потенциала электрода от ПНЗ: 1 — для серной кислоты; 2 — для сульфата натрия.

среде принята величина потенциала -0.35 В, соответствующая максимальным размерам пузырей. В нейтральной среде сульфата натрия ПНЗ должен сместиться в отрицательную сторону примерно на 280 мВ (4).

Из рис. 1 видно, что отрывные размеры равновесных пузырей уменьшаются по мере отклонения потенциала от ПНЗ и зависят также от природы растворенного вещества — в кислой среде размеры пузырей больше, чем в сульфате натрия.

Нами для определения отрывных размеров кислородных и водородных пузырей использовались растворы сульфата натрия, серной кислоты и гидроксида натрия при различном их соотношении. Изучение выделения газа проводилось в растворах при ионной силе $J=2$, с разными величинами рН:

H_2SO_4 0.66 М,	рН 0.88;
H_2SO_4 0.0066 М + Na_2SO_4 0.66 М,	рН 2.88;
H_2SO_4 0.00066 М + Na_2SO_4 0.66 М,	рН 3.88;
Na_2SO_4 0.66 М,	рН 6.5;
$NaOH$ 0.002 М + Na_2SO_4 0.66 М,	рН 11.1;
$NaOH$ 0.02 М + Na_2SO_4 0.66 М,	рН 12.1;
$NaOH$ 2 М,	рН 14.1.

Для растворов серной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия указанных концентраций величины поверхностного натяжения составляют, соответственно, 74.5 , 76 и около 75 мН/м. Плотности растворов также меняются мало, в пределах 1060 — 1080 г/л [21]. Таким образом, подкоренное выражение (формула (3)), меняется мало; все изменения размеров пузырей должны быть связаны с изменением величины краевого угла смачивания за счет отклонения потенциала электрода от ПНЗ.

В экспериментах использовались платиновые электроды, которые предварительно полировались, обезжиривались этиловым спиртом и поляризовались анодно или катодно в течение одного часа при плотности тока 1000 А/м². Размеры пузырей, выделяющихся при плотностях тока 1000 , 5000 и 10000 А/м², определяли методом статистического микрофотоанализа [22]. В этих же растворах были сняты поляризационные кривые выделения кислорода и водорода. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод; результаты измерений пересчитывались на шкалу водородного электрода сравнения. Для питания электролиза использовался источник питания Б5-43, потенциалы электрода при заданных плотностях тока измерялись с помощью цифрового вольтметра В7-16А.

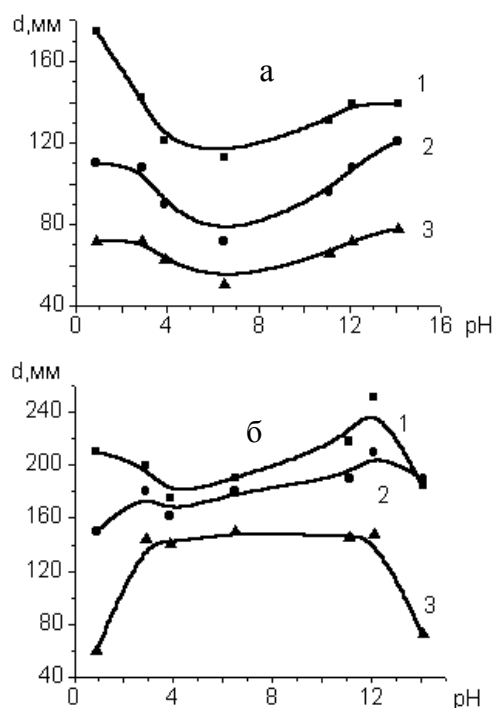


Рис. 2. Зависимости средних размеров водородных (а) и кислородных (б) пузырей от величины pH раствора. Плотности тока газовыделения, А/м²: 1 — 10000; 2 — 5000; 3 — 1000.

Средние размеры кислородных и водородных пузырьков, выделяющихся в указанных условиях, приведены на рис. 2, а и б. Из рисунка видно, что отрывные размеры выделяющихся пузырей значительно меньше, чем в условиях равновесия (50—140 мкм вместо 1—5 мм). При одинаковых плотностях тока минимальные размеры водородных пузырей наблюдаются в растворе сульфата натрия и увеличиваются при повышении и понижении pH объема раствора. При этом в чистой кислоте размеры водородных пузырей больше, чем в чистой щелочи.

Для кислородных пузырей (рис. 2, б) можно отметить, что при больших плотностях тока их размеры при разных pH объема раствора меняются относительно мало. Для плотности тока 1000 А/м² наблюдается картина, обратная выделению водорода: максимальные размеры выделяющихся пузырей (140 мкм) наблюдаются в растворе сульфата натрия и примерно в два раза меньше — в растворах серной кислоты и гидроксида натрия.

Реакция разложения воды на электродах приводит к изменению pH приэлектродного слоя. Введение буферных добавок для стабилизации pH в указанном диапазоне плотностей тока не эффективно. Поэтому в нашей работе принималось во

внимание изменение pH приэлектродного слоя (по сравнению с pH объема раствора) за счет протекания электрохимической реакции [23]. Зависимость pH растворов серной кислоты, сульфата натрия и гидроксида натрия разных концентраций от плотности тока при выделении водорода и кислорода приведены в таблице, из которой видно, что в достаточно концентрированных растворах серной кислоты и гидроксида натрия изменение поверхностной концентрации ионов гидроксида или гидроксония относительно невелико. Сложнее дело обстоит с растворами концентрацией меньше 0.1 моль/л. В этом случае при плотности тока 10000 А/м² при выделении кислорода в щелочи, поверхностный pH меняется примерно от 12.8 до 1.0, а при выделении водорода в 0.01 М растворе серной кислоты при плотности тока 5000 А/м² наблюдается подщелачивание прикатодного слоя до pH~10. При электролизе сульфата натрия pH прианодного слоя достигал 13.3 при выделении водорода и 0.5 при выделении кислорода (плотность то-

Зависимость pH на поверхности электрода от плотности тока, концентрации и природы электролита

i , А/м ²	Концентрация раствора, н.					
	1		0.1		0.01	
	pH O ₂	pH H ₂	pH O ₂	pH H ₂	pH O ₂	pH H ₂
Na ₂ SO ₄						
100	2.30	12.00	1.95	11.75	1.74	11.55
500	1.52	12.40	1.54	12.25	1.58	12.3
1000	1.39	12.70	1.25	12.65	1.39	12.6
2000	—	13.00	—	—	1.26	12.9
5000	1.05	13.17	1.09	13.05	—	12.9
10000	0.47	13.38	0.87	13.39	—	—
H ₂ SO ₄						
100	0.85	0.89	1.47	1.59	2.20	2.36
500	0.75	0.91	1.42	1.65	1.82	2.46
1000	0.73	0.92	1.38	1.67	1.70	2.76
2000	—	—	1.32	—	—	10.73
5000	0.63	0.93	1.29	1.82	1.40	—
10000	0.53	0.94	1.21	1.98	—	—
NaOH						
100	13.82	13.83	12.68	12.94	2.19	12.00
500	13.81	13.83	12.50	13.00	1.89	12.10
1000	13.80	13.84	12.06	13.10	1.75	12.33
2000	—	—	3.70	13.17	1.76	12.36
5000	13.76	13.89	2.62	13.20	1.33	12.66
10000	13.70	14.00	1.02	13.48	—	—

ка 10000 А/м^2). Для перехода к зависимости размеров пузырей от величины отклонения потенциала электрода от ПНЗ учитывались именно поверхностные величины рН.

Зависимость размеров водородных и кислородных пузырей от абсолютной величины отклонения потенциала электрода от потенциала нулевого заряда в растворах с ионной силой 2 приведена на рис. 3, а и б. Из рис. 3, а следует, что при плотностях тока 1000 и 5000 А/м^2 размеры выделяющихся при электролизе водородных пузырей почти не меняются в достаточно широком интервале отклонения потенциала от ПНЗ. При плотности тока 10000 А/м^2 наблюдается некоторое уменьшение отрывных диаметров пузырей. В то же время увеличение плотности тока приводит к повышению размеров пузырей. При одних и тех же отклонениях потенциала от ПНЗ, например 1.2 В , при плотностях тока 1000 , 5000 и 10000 А/м^2 размеры пузырей составляют 60 , 100 и 150 мкм .

При выделении кислорода (рис. 3, б) наблюдается не уменьшение, а рост размеров пузырей с увеличением отклонения потенциала электрода от ПНЗ. При этом необходимо отметить, что величина отклонения потенциала электрода от ПНЗ значительно больше, чем при выделении водорода. Проанализируем полученные результаты.

Во-первых, при электролизе воды образуются пузыри, диаметры которых примерно на порядок или два порядка меньше равновесных. Это означает, что сила прилипания пузыря при потенциалах реального электролиза примерно в 10^3 — 10^6 раз меньше, чем равновесного.

Во-вторых, в условиях электролиза при увеличении отклонения потенциала электрода от ПНЗ наблюдается как уменьшение размеров пузырей (выделение водорода), так и их увеличение (выделение кислорода). Следовательно, однозначной связи размеров пузырей при электролизе воды с отклонением потенциала от ПНЗ не существует.

В третьих, с ростом плотности тока в указанных растворах наблюдается увеличение размеров пузырей при постоянной величине отклонения потенциала электрода от ПНЗ.

Повышение отрывных размеров пузырей с ростом плотности тока можно объяснить с помощью теории образования плоского зародыша [24, 25]. Было показано, что увеличение плотности тока и пересыщения приэлектродного слоя жидкости растворенным газом приводит к возрастанию диаметра плоского зародыша, являющегося основанием растущего сферического пузыря. Уменьшение размеров пузырей с ростом плотности тока мо-

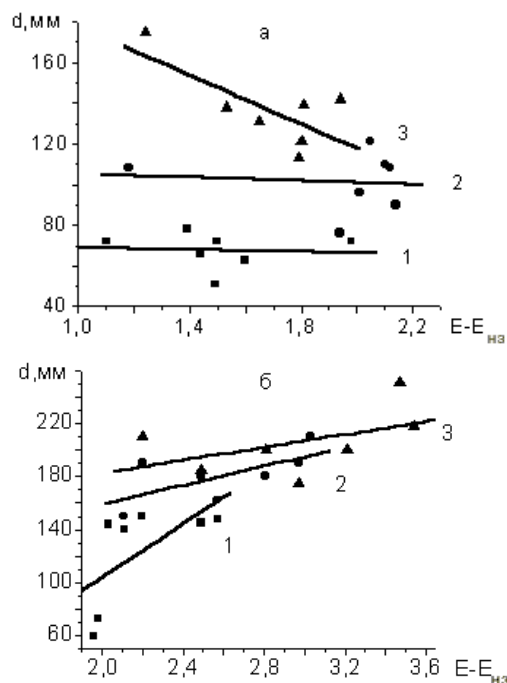


Рис. 3. Зависимость размеров водородных (а) и кислородных (б) пузырей от величины отклонения потенциала электрода от потенциала нулевого заряда. Плотности тока газовой выделения, А/м^2 : 1 — 1000 ; 2 — 5000 ; 3 — 10000 .

жет быть связано с их электрическим зарядением и действием дополнительных отрывных сил электрической природы [18—20].

Из приведенных данных можно сделать вывод, что значительные величины отклонения потенциала электрода от ПНЗ приводят к резкому увеличению поверхностного натяжения электрод—электролит. Хорошо смачиваемые поверхности анодов и катодов во всех средах для всех плотностей тока являются общей базой для электролитического выделения мелких пузырей.

При электролизе воды некоторое увеличение или уменьшение размеров пузырей связано не с отклонением от ПНЗ, а с факторами электролиза, определяемыми плотностью тока: пресыщением приэлектродного слоя растворенным газом, динамикой роста пузырей, дополнительным действием инерциальных сил и сил электрической природы. Под действием этих сил размеры пузырей могут как увеличиваться, так и уменьшаться, в зависимости от конкретных условий.

РЕЗЮМЕ. Вивчено основні фактори, що впливають на параметри газової фази, що утворюється в електрохімічних технологіях. Досліджено вплив величини від-

хилення потенціалу електрода від потенціалу нульового заряду (ПНЗ) та густини струму в інтервалі від 1000 до 10000 А/м² на відривні розміри кисневих і водневих пазирів, що виділяються при електролізі води. Показано, що при електролізі розчинів гідроксида натрію, сірчаної кислоти та сульфата натрію з різним складом і рН при йонній силі, рівній 2, велике відхилення потенціалу електрода від ПНЗ визначає значне зменшення розмірів пазирів порівняно з рівноважними; в різних умовах електролізу розміри пазирів залежать, головним чином, від величини густини струму.

SUMMARY. The main factors affecting the parameters of the gas phase formed in electrochemical technologies have been studied. The effect of the amount of deviation of deviation of the electrode potential from zero-charge potential (ZCP) and current densities of 1000—10000 A/m² on the detachment size of oxygen and hydrogen bubbles coming off during water electrolysis has been investigated. It has been shown that in the case of electrolysis of solutions of sodiumhydroxide, sulfuric acids and sodium sulfate of different composition and pH at an ionic strength of 2, large deviation of the electrode potential from ZCP determines considerable decrease in bubble size as compared with equilibrium size; under different electrolysis conditions, bubble size is mainly dependent on the value of current density.

1. *Veinberd M.* // Chemical Engineering Science. -1981.- **36**, № 1. -Р. 137—141.
2. *Кутателадзе С.С.* Теплопередача при изменении агрегатного состояния. - М.: Машгиз., 1939.
3. *Чигарева Т.С.* // Инж.-физ. журн. -1966. -**11**, вып. 6. -С. 772—778.
4. *Roll J.B., Myers J.E.* // AIChE J. -1964. -**10**, № 4. -Р. 530—534.
5. *Кабанов Б.Н., Фрумкин А.Н.* // Журн. физ. химии. -1933. -**4**. -С. 538—549.

6. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н.* Кинетика электродных процессов. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952.
7. *Фрумкин А.М.* Потенциалы нулевого заряда. -М.: Наука, 1979.
8. *Bokres J., Agrade S., Gileadi E.* // Electrochim. Acta. -1969. -**14**, № 11. -Р. 1259—1267.
9. *Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А.* Электролиз воды. -М.: Химия, 1970. -С. 54.
10. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов. -Л.: Химия, 1973. -С. 139—146.
11. *Стендер В.В.* Прикладная электрохимия. -Харьков: Изд-во ХГУ, 1961. -С. 28—31.
12. *Shibata S.* // Electrochim. Acta. -1978. -**23**, № 6. -Р. 619.
13. *Vogt H.* // Ibid. -1980. -**25**, № 5. -Р. 527.
14. *Хомская Е.А., Колосов А.С., Полищук В.В.* // Электрохимия. -1971. -**7**, № 7. -С. 1064—1066.
15. *Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Матвеев В.В., Ксенжек О.С.* // Там же. -1991. -**27**, № 12. -С. 1625—1628.
16. *Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Матвеев В.В., Ксенжек О.С.* // Там же. -1991. -**27**, № 4. -С. 490—495.
17. *Присяжков В.Ф.* Кипение. -Киев: Наук. думка, 1988.
18. *Нефедов В.Г., Заноз О.Г., Борщенко Е.А.* // Электрохимия. -1998. -**34**, № 1. -С. 111—115.
19. *Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Борщенко Е.А.* // Там же. -1998. -**34**, № 9. -С. 952—956.
20. *Нефедов В.Г., Наследников А.В., Серебринский В.М.* // Коллоид. журн. -1999. -**61**, № 3. -С. 372—376.
21. *Краткий справочник по химии* / Под ред. А.Т. Пилипенко. -Киев: Наук. думка, 1987.
22. *Градус Л.Я.* Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. -М.: Химия, 1979.
23. *Нефедов В.Г., Наследников А.В.* // Вопросы химии и хим. технологии. -1998. -№ 1. -С. 236—239.
24. *Нефедов В.Г.* // Электрохимия. -1994. -**30**, вып. 11. -С. 1378—1380.
25. *Нефедов В.Г.* // Там же. -1997. -**33**, вып. 7. -С. 814—817.

Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ

Поступила 10.10.2007

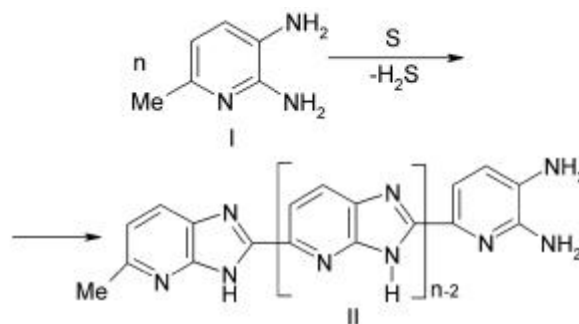
УДК 547.82 + 546.171

Н.Н. Смоляр, Д.А. Ломов, Ю.М. Ютилов, Г.В. Дударенко

СИНТЕЗ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЯ N-[3-(2-МЕТИЛ-3Н-ИМИДАЗО[4,5-*b*]ПИРИДИН-3-ИЛ)ФЕНИЛ]-2,3-ПИРИДИНДИАМИНА

Впервые осуществлена межмолекулярная полициклизация N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)-фенил]-2,3-пиридиндиамина посредством элементарной серы в производное полиимидазо[4,5-*b*]пиридина. В качестве исходного соединения для полициклизации диамина использован 2-хлор-3-ацетиламинопиридин. Взаимодействие последнего с анилином ведет к получению 2-метил-3-фенилимидазо[4,5-*b*]пиридина. При нитровании данного соединения в мягких условиях образуется 2-метил-3-(3-нитрофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридин, а его нагревание с гидразин-гидратом приводит к 2-метил-3-(3-аминофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридину. Предложен альтернативный путь получения этого аминосоединения. Из последнего и 2-хлор-3-нитропиридина синтезируют N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]-2-амино-3-нитропиридин, кипячение которого в иодистоводородной кислоте в присутствии красного фосфора ведет к производному диаминопиридина, используемого в полициклизации.

В ряду производных имидазопиридина образование полимеров не описано. В немалой степени это вызвано сложностью в синтезе необходимых *o*-диаминопиридинов. Для сравнения отметим, что уже в первых работах, посвященных синтезу полибензимидазолов, наметились проблемы, связанные с условиями поликонденсации ароматических бис-*o*-диаминов и алифатических дикарбоновых кислот и их производных [1]. На ряде примеров было показано, что ароматические полибензимидазолы обладают высокой термостойкостью и могут найти применение в качестве высокотермостойких клеев и связующих для стеклопластиков, волокон в авиационной и космической технике [2, 3]. Что же касается циклизации *o*-диаминопиридинов, то она протекает намного труднее, чем *o*-фенилендиаминов. Легче всего циклизация протекает с тиамидом карбоновой кислоты, когда уходящими продуктами являются сероводород и амин (анилин) [4]. Тем более интересен синтез имидазопиридинов, например 2,2-бисимидазопиридинов, получаемых посредством взаимодействия *o*-диаминопиридинов и 2-метилимидазопиридинов с серой [5, 6]. Предполагалось, что самым простым примером межмолекулярной циклизации может быть реакция 6-метил-2,3-диаминопиридина (I) с серой, когда метильная группа подвергается окислению до карбоксильной, а затем участвует с одной из аминогрупп диамина в образовании полимерного имидазо[4,5-*b*]пиридина (II):



Однако в результате многочисленных экспериментов, в том числе и при длительном нагревании до высоких температур, выполнить такую полициклизацию нам не удалось. Причина неудачи обусловлена тем, что две донорные аминогруппы резко снижают акцепторные свойства пиридинового кольца, из-за чего реакционная способность метильной группы значительно уменьшается. Из этого следует вывод, что для успешного протекания подобной реакции диамин и метильная группа должны быть по возможности разобщены и не должны оказывать прямого электронного влияния друг на друга. Можно смоделировать немало структур, отвечающих этим требованиям, но мы остановили свой выбор на самом доступном соединении — N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]-2,3-пиридиндиамина (III).

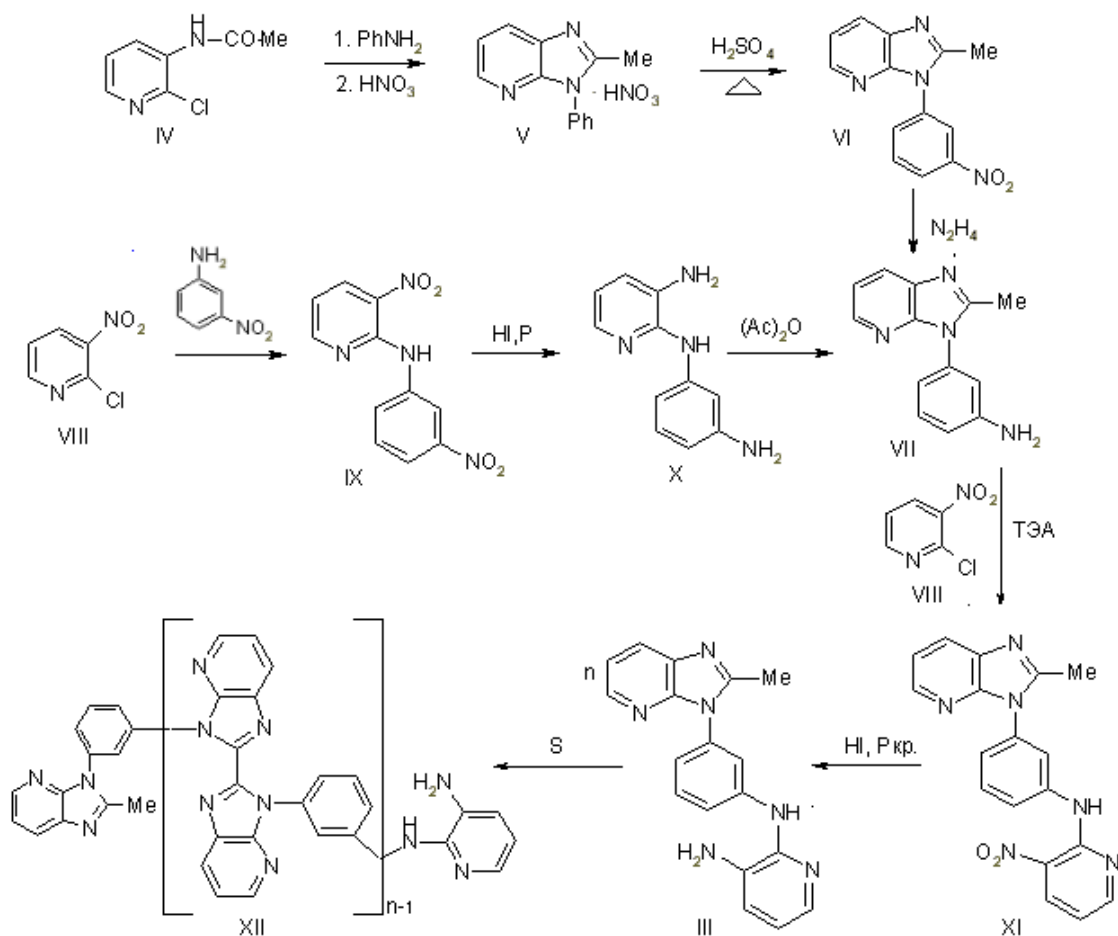
Для получения вещества строения III 2-хлор-3-ацетиламинопиридин (IV) [7, 8] нагревали с анилином до 240 °С, а затем холодный плав растира-

© Н.Н. Смоляр, Д.А. Ломов, Ю.М. Ютилов, Г.В. Дударенко, 2008

ли с разбавленной азотной кислотой. Полученную азотнокислую соль 3-фенил-2-метилимидазо[4,5-*b*]пиридина (V) выдерживали несколько часов в растворе концентрированной H_2SO_4 , в результате чего был получен 2-метил-3-(3-нитрофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридин (VI). В спектре ЯМР 1H этого соединения обнаруживается синглетный сигнал протона H^2 фениленового ядра при 7.89 м.д., который не может присутствовать в других изомерных нитросоединениях. Таким образом, соединение VI действительно содержит фрагмент *m*-нитрофенильной группы. Оказалось, что нагревание данного нитросоединения с гидразин-гидратом ведет к образованию 3-(3-амино-фенил)-2-метилимидазо[4,5-*b*]пиридина (VII) с высоким выходом.

Аминосоединение VII было получено и другим способом, исходя из 2-хлор-3-нитропиридина (VIII) [9]. Взаимодействие хлорнитропиридина VIII с *m*-нитроанилином приводит к образованию 3-нитро-2-(3-нитрофенил)аминопиридина (IX), нагревание которого с иодистоводородной кислотой в присутствии красного фосфора сопровождается восстановлением нитрогрупп и образова-

нием 3-амино-2-(3-аминофенил)аминопиридина (X). Последующая циклизация диаминосоединения X в основание VII осуществлена посредством уксусного ангидрида. В спектре ЯМР 1H вещества VII имеется квадруплетный сигнал протона H^2 фениленового цикла при 6.71 м.д.. Полученный амин был подвергнут гетарилированию действием 3-нитро-2-хлорпиридина VIII в присутствии триэтиламина, что привело к образованию N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]2-амино-3-нитропиридина (XI) с высоким выходом. Более сложной оказалась задача выполнить восстановление нитрогруппы соединения XI до диамина III. Были проверены различные методики восстановления, но только восстановление иодистоводородной кислотой в присутствии красного фосфора дало чистый диамин III с выходом, близким к количественному. Этот диамин был нагрет при 180—190 °С с эквимолекулярным количеством элементарной серы в растворе пиридина до полного прекращения выделения сероводорода [10]. После отгонки пиридина получили с высоким выходом смесь двух полимеров с темпе-



ратурой размягчения 140—150 °С и молекулярными массами соответственно 2600 и 200000 в соотношении 13 и 87 %.

Образование смеси полимеров можно объяснить недостаточным количеством элементарной серы, вводимой в реакцию полициклизации диамина III. Избыток элементарной серы в процессе полициклизации привел бы к получению компоненты с более высокой молекулярной массой, чем 2600. В спектре ЯМР ^1H смеси полимеров (XII) синглетный сигнал метильной группы не просматривается, а наблюдаются только многочисленные сигналы ароматических протонов.

Таким образом, впервые показана возможность межмолекулярной полициклизации N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]-2,3-пиридиндиамина III посредством элементарной серы в производные полиимидазо[4,5-*b*]пиридина (XII).

Молекулярные характеристики полимеров исследовали на комплексе оборудования для жидкостной хроматографии фирмы Du Pont, США, оснащенном комплектом бимодальных колонок Zorbax PSM-100 и 1000, каждая из которых может давать линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс 10^2 — 10^6 .

Хроматограф калибровали по полихромным стандартам Du Pont ПС с молекулярными массами MW 1000, 50000 и MW/N/n = 1.01. Выход полимера из колонки фиксировали ультрафиолетовым датчиком, настроенным на длину волны 282 нм. В качестве элюента выбран диметилформамид.

Для определения количества высокомолекулярной и низкомолекулярной составляющих, после выхода пробы из колонки и записи сигнала на компьютере, нами с помощью программы <МО> <Spectra Physics> были рассчитаны соотношения площадей пиков, соответствующих каждому из компонентов с определенной средней молекулярной массой. Соотношение высокомолекулярного (200000) и низкомолекулярного (2600) пиков составляло 86.62 : 13.38 %. Молекулярные характеристики полученных полимеров рассчитывали с помощью программы Хром 1 Insoftus [11].

Спектры ЯМР ^1H соединений записаны на спектрометре Varian Gemini-200 с рабочей частотой 200 МГц в CDCl_3 , $\text{DMCO-}d_6$ и CD_3COOD , внутренний стандарт — ГМДС. Контроль чистоты и индивидуальности полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент — спирт, обнаружение парами иода и в УФ-свете).

N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-

ил)-фенил]2,3-пиридин-диамин (III). Смесь, состоящую из 4.0 г (12.05 ммоль) N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]2-амино-3-нитропиридина (XI), 2 г красного фосфора и 25 мл концентрированной иодистоводородной кислоты, нагревали до 130—140 °С в течение 4 ч. Затем охлаждали и раствор нейтрализовали карбонатом аммония. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды с активированным углем. Продукт реакции вначале выпадал в виде светло-коричневого масла, а затем в присутствии затравки кристаллизовался. Выход 3.45 г (91 %), т.пл. 222—224 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.56 с (3H, CH_3); 6.32 уш.с (2H, NH_2); 6.76 к (1H, H^6 , $J=4.9$ Гц); 7.03 д (1H, $\text{H}^{4'}$, $J=7.7$ Гц); 7.18 д (1H, $\text{H}^{5'}$, $J=4.9$ Гц); 7.21 д (1H, $\text{H}^{6''}$, $J=4.5$ Гц); 7.40 т (1H, $\text{H}^{5''}$, $J=8.0$ Гц); 7.82 д (1H, $\text{H}^{3'}$, $J=4.9$ Гц); 8.00 д (1H, $\text{H}^{5'}$, $J=8.0$ Гц); 8.07 д (1H, $\text{H}^{7'}$, $J=7.9$ Гц); 8.19 т (1H, $\text{H}^{2''}$); 8.36 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц).

Найдено, %: С 71.32; Н 5.28; N 23.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_5$. Вычислено, %: С 71.50; Н 5.33; N 23.16.

Нитрат 2-метил-3-фенилимидазо[4,5-*b*]пиридина (V). Смесь 40 г (234.6 ммоль) 2-хлор-3-ацетиламинопиридина IV и 21.5 мл (235.5 ммоль) анилина нагревали до 240 °С, а затем температуру реакционной массы снижали до 180—200 °С и выдерживали при этих условиях в течение 20 мин. Затем реакционную массу выливали в фарфоровую ступку, охлаждали и промывали петролейным эфиром. Остаток растирали в ступке с 20 мл 20 %-й HNO_3 . Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом и кристаллизовали из 20 %-й HNO_3 . Выход 40.87 г (64 %), т.пл. 168—170 °С (разл). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м.д.): 2.94 с (3H, CH_3); 7.57 т (1H, H^6 , $J=2.6$ Гц); 7.60 т (2H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{5'}$, $J=4.0$ Гц); 7.75 д (2H, $\text{H}^{2'}$, $\text{H}^{6'}$, $J=2.3$ Гц); 7.71 д (1H, $\text{H}^{4'}$, $J=1.0$ Гц); 8.31 д (1H, $\text{H}^{7'}$, $J=8.2$ Гц); 8.57 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц).

Найдено, %: С 57.25; Н 4.47; N 20.73. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3$ HNO_3 . Вычислено, %: С 57.34; Н 4.44; N 20.58.

2-Метил-3-(3-нитрофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридин (VI). К раствору 15 мл концентрированной H_2SO_4 при перемешивании и температуре 20—25 °С прибавляли по частям 3 г (11 ммоль) соединения V. По окончании прибавления нитрата V реакционную смесь перемешивали еще 5 ч при комнатной температуре и оставляли на ночь. Затем красно-оранжевый раствор выливали на 70 г тонко измельченного льда и нейтрализовали карбонатом аммония. Выпавший осадок оранжевого цвета отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и сушили. Выход 1.98 г

(71 %), т.пл. 179—181 °С (2-пропанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.67 с (3H, CH_3); 7.34 т (1H, H^5); 7.86 т (1H, H^6 , $J=3.1$ Гц); 7.89 с (1H, H^2); 8.09 д (1H, H^7 , $J=8.0$ Гц); 8.36 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц); 8.41–8.46 м (3H, H^4 , H^5 , H^6).

Найдено, %: С 61.19; Н 3.90; N 21.88. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 61.41; Н 3.96; N 22.04.

2-Метил-3-(3-аминофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридин (VII). А. Смесь 10 г (39.21 ммоль) нитро-соединения (VI) и 100 мл гидразин-гидрата кипятили в течение 2—2.5 ч до полного растворения нитросоединения. Затем охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и сушили. Выход 7.91 г (90 %), т.пл. 91—93 °С (из воды). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.28 т (3H, CH_3); 4.81 уш.с (2H, NH_2); 6.71 к (1H, H^2); 6.74–6.85 м (2H, H^4 , H^6); 7.26 т (1H, H^2); 7.36 т (1H, H^5); 7.97 д (1H, H^7 , $J=7.9$ Гц); 8.37 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц).

Найдено, %: С 69.49; Н 5.34; N 24.71. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 69.62; Н 5.39; N 24.79.

Б. Смесь 1.17 г (5.85 ммоль) 2-амино-3-(3-аминофенил)аминопиридина (X) и 1.65 мл (17.5 ммоль) уксусного ангидрида в 3 мл ледяной уксусной кислоты кипятили в течение 2 ч, уксусную кислоту отгоняли досуха, к остатку приливали 10 мл 15 %-й HCl и раствор кипятили в течение 7 ч, а затем упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в воде и нейтрализовали карбонатом аммония. Выпавший в осадок амин VII отфильтровывали. Выход 1.05 г (80 %), т.пл. 90—91 °С (из воды). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.58 т (3H, CH_3); 4.81 уш.с (2H, NH_2); 6.71 к (1H, H^2); 6.74–6.85 м (2H, H^4 , H^6); 7.26 т (1H, H^6); 7.36 т (1H, H^5); 7.97 д (1H, H^7 , $J=7.9$ Гц); 8.37 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц); 7.97 д (1H, H^7 , $J=7.9$ Гц); 8.37 д (1H, H^5 , $J=4.8$ Гц).

Найдено, %: С 69.52; Н 5.35; N 24.74. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 69.62; Н 5.39; N 24.99.

3-Нитро-2-(3-нитрофенил)аминопиридин (IX). Смесь 0.75 г (4.73 ммоль) 3-нитро-2-хлорпиридина (VIII) и 0.65 г (4.73 ммоль) *m*-нитроанилина нагревали при температуре 160—180 °С до прекращения выделения хлористого водорода. Реакционную смесь охлаждали. Продукт реакции отфильтровывали и перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход 0.86 г (70 %), т.пл. 149—150 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.03 к (1H, H^5 , $J=4.9$ Гц); 7.58 т (1H, H^5); 7.94 д (1H, H^6 , $J=8.1$ Гц); 8.09 д (1H, H^4 , $J=8.2$ Гц); 8.61–8.66 м (2H, H^4 , H^6); 8.85 т (1H, H^2).

Найдено, %: С 50.61; Н 3.03; N 21.41.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 50.77; Н 3.10; N 21.53.

3-Амино-2-(3-аминофенил)аминопиридин (X). Смесь, состоящую из 0.8 г (3.07 ммоль) 3-нитро-2-(3-нитрофенил)аминопиридина (IX), 7 мл концентрированной иодистоводородной кислоты и 1 г красного фосфора, кипятили 3—4 ч при 140—150 °С. Затем раствор красного цвета фильтровали в горячем виде, охлаждали и нейтрализовали карбонатом аммония. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды. Выход 0.52 г (85 %), т.пл. 130—131 °С. Спектр ЯМР ^1H (CD_3COOD , δ , м.д.): 6.37 к (1H, H^6); 6.66 д (1H, H^4 , $J=8.1$ Гц); 6.75 т (1H, H^5); 6.79 с (1H, H^2); 7.01 д (1H, H^6 , $J=7.9$ Гц); 7.09 д (1H, H^4 , $J=7.0$ Гц); 7.59 д (1H, H^6 , $J=4.9$ Гц).

Найдено, %: С 65.82; Н 5.98; N 27.81. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 65.97; Н 6.04; N 27.99.

N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]2-амино-3-нитропиридин (XI). Смесь 3.55 г (15.85 ммоль) 2-метил-3-(3-аминофенил)-имидазо[4,5-*b*]пиридина (VII), 2.51 г (15.85 ммоль) 2-хлор-3-нитропиридина (VIII) и 3 мл триэтиламина в 8 мл хлороформа кипятили в течение 5 ч. Затем растворитель отгоняли, а температуру реакционной смеси доводили до 160 °С, выдерживали 2 ч и охлаждали. Застывший плав красно-оранжевого цвета измельчали и перекристаллизовывали из бензола. Выход 4.26 г (81 %), т.пл. 151—153 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.68 с (3H, CH_3); 6.94 к (1H, H^6); 6.71 к (1H, H^6 , $J=4.5$ Гц); 7.27 д (1H, H^5 , $J=5.2$ Гц); 7.31 д (1H, $\text{H}^{4''}$, $J=4.9$ Гц); 7.64 т (1H, $\text{H}^{5''}$, $J=7.8$ Гц); 7.72 д (1H, $\text{H}^{6''}$, $J=8.0$ Гц); 8.05 т (1H, H^4); 8.09 с (1H, H^2); 8.37 д (1H, H^7 , $J=4.9$ Гц); 8.52 д (1H, H^5 , $J=4.5$ Гц); 8.59 д (1H, H^4 , $J=5.3$ Гц); 10.35 с (1H, NH).

Найдено, %: С 64.87; Н 4.20; N 20.83. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 65.05; Н 4.24; N 21.07.

Полициклизация N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)-фенил]2,3-пиридиндиамин (III) в производное полиимидазо[4,5-*b*]пиридина (XII). Смесь 1.84 г (6.08 ммоль) соединения III и 0.56 г (18.29 ммоль) элементарной серы в 5 мл пиридина нагревали при 190—210 °С до прекращения выделения сероводорода. По окончании реакции пиридин отгоняли, а стекловидный остаток светло-коричневого цвета измельчали, обрабатывали 2-пропанолом и сушили. Выход 1.65 г, температура размягчения 140—150 °С.

РЕЗЮМЕ. Вперше здійснено міжмолекулярну поліциклізацію N-[3-(2-метил-3Н-імідазо[4,5-*b*]піридин-3-іл)феніл]2,3-піридиндіаміну з використанням елемент-

ної сірки в похідне поліімідазо[4,5-*b*]піридину. В якості вихідної сполуки для отримання даного діаміну було застосовано 2-хлор-3-ацетиламінопіридин. Запропоновано альтернативний шлях синтезу 2-метил-3-(3-амінофеніл)імідазо[4,5-*b*]піридину.

SUMMARY. The intermolecular polycyclization of a N-[3-(2-methyl-3H-imidazo[4,5-*b*]pyridin-3-yl)phenyl]2,3-pyridindiamine to the polyimidazo[4,5-*b*]pyridine derivative was carried out first by means of the elemental sulphur. A 2-chloro-3-acetylaminopyridine was used as starting compound for obtaining the present diamine. The present compound forms 2-methyl-3-(3-nitrophenyl)imidazo[4,5-*b*]pyridine on nitration under mild conditions, and its heating with the hydrazine-hydrate leads to a 2-methyl-3-(3-aminophenyl)imidazo[4,5-*b*]pyridine. The alternative way for obtaining this amino compound was proposed.

1. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. -М.: Химия, 1972.
2. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Шамраев Г.М. //

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк
Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

- Усп. химии. -1971. -**40**, № 3. -С. 513—576.
3. Hill J.R., Levi D.W. // Plastic Report. -1965. -№ 1. -Р. 28—53.
 4. Foks H., Ianowiec M. // Acta pol. Pharm. -1978. -35, № 3. -Р. 281—287.
 5. А.с. 545646, СССР, МКИ С 07 D 471/02. -Опубл. 1977. -Бюл. № 5. -С. 91—92.
 6. Ютилов Ю.М., Ковалева Л.И. // Химия гетероцикл. соединений. -1977. -№ 4. -С. 553—554.
 7. Schick D., Binz A., Shulz A. // Ber. -1936. -**12**. -S. 2593—2605.
 8. Rolinski Z., Klimont E., Tusinska E. // Pol. I. Pharmacol. Pharm. -1992. -**42**, № 1. -Р. 85—89.
 9. А.с. 387992, СССР, МКИ С 07 D 31/40. -Опубл. 1973. -Бюл. № 28. -С. 73.
 10. Ломов Д.А., Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М. Тез. докл. международ. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений. -Харьков, 2006. -С. 295.
 11. Snyder L.R., Kirkland J.J. Introduction Liquid Chromatography. Second Ed. -New York, Chichester, Brisbane, Toronto: Wiley-Intersc. Publ., 1979. -Р. 864.

Поступила 03.12.2007

УДК 547.824; 547.825

В.Д. Дяченко, А.Д. Дяченко

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА И АЛКИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОНИКОТИНАМИДА

Конденсацией енаминов 1,3-дикарбонильных соединений с моноиомалондиамидом, этиловым эфиром 3-амино-3-тиоксопропановой кислоты и 2-(4-фенилтиазол-2-ил)тиоацетамидом синтезированы производные 4-метил-2-меркаптоникотинамида, при алкилировании которых получены соответствующие замещенные 2-алкилтионикотинамиды.

Нитрилы 2-меркаптоникотиновой кислоты хорошо изучены и нашли практическое применение, в первую очередь, в качестве препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначения [1—3]. В то же время химия ее амидов представлена в литературе только несколькими работами, в которых предложены следующие методы синтеза указанного класса органических соединений: взаимодействие производных акрилонитрила с моноиомалондиамидом в условиях реакции Михаэля [4, 5], конденсация 1,3-дикарбонильных соединений с моноиомалондиамидом [6] и взаимодействие функционально замещенных этоксиалкенов с моноиомалондиамидом по схеме реакции S_NVin [7, 8].

В настоящем исследовании разработан новый метод синтеза замещенных 4-метил-2-меркаптоникотинамидов I, II и изучено их алкилирование. Найдено, что енамины 1,3-дикарбонильных соединений III взаимодействуют с СН-кислотами IV при 20 °С в присутствии пиперидина, или этилата натрия, с образованием пиперидиний 6-гидрокси-3-карбамоил-4-метилпиридин-2-тиолата I, амида 2-меркаптоникотиновой кислоты II а и ее этилового эфира II б,в. Путь реакции включает, вероятно, возникновение интермедиата V как результат реализации процесса S_NVin [9, 10] с его дальнейшей хемоселективной гетероциклизацией в соединения I, II.

© В.Д. Дяченко, А.Д. Дяченко, 2008

Введение в конденсацию с 4-(пиперидин-1-ил)-пент-3-ен-2-оном III а 2-(4-фенилтиазол-2-ил)тиоацетамида IV в и 4-метилфенацилбромида VI привело к образованию 4,6-диметил-2-(4-метилбензоил)метилтио-3-(4-фенилтиазол-2-ил)пиридина II, что подтверждает образование в ходе исследуемой реакции интермедиата V.

Строение соединений I, II, VII подтверждено физико-химическими и спектральными характеристиками (экспериментальная часть, табл. 1, 2). Отметим равноинтенсивное удвоение в спектре ЯМР ^1H сигналов протонов H^5 и метильной группы, связанной с атомом C^4 , этилового эфира 6-гидрокси-4-метил-2-меркаптотоникотината II в (экспериментальная часть). Этот факт можно объяснить наличием в растворе ДМСО прототропных таутомеров II А и II Б, что характерно для такого типа соединений [11]. Вместе с тем функционально замещенные 2-алкилселено-4-арил-6-гидрокси-3,5-дицианопиридины в кристаллической форме существуют исключительно в гидроксиформе, а не в оксоформе (доказано нами ранее методом РСА [12]).

Особенностью спектра ЯМР ^1H соединения X л является расщепление сигналов протонов фрагмента SCH_2 на два дублета при δ 3.54 и 3.42

м.д. с $^2J=12.38$ Гц, что указывает на их неэквивалентность ввиду отсутствия свободного вращения заместителя $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}$ из-за наличия в третьем положении пиридинового ядра сравнительно объемного заместителя — сложноэфирной группы. Однако нельзя исключать и другие причины этого явления, среди которых образование водородных связей. Это требует дополнительных исследований, которые планируется провести в ближайшее время.

Соединения I, II при взаимодействии с алкилгалогенидами VIII в растворе ДМФА образуют соответствующие тиоэфиры IX, X. Таким образом, несмотря на наличие нескольких нуклеофильных центров в молекулах соединений IX, X, алкилирование осуществляется региоселективно исключительно по атому S. Об этом свидетельствуют данные ЯМР ^1H спектров, в которых, помимо характерных сигналов протонов заместителей пиридинового ядра, наблюдаются сигналы протонов группы SCH_2 в виде синглетов при δ 2.48—4.58 м.д., что стало своеобразной “качественной реакцией” на наличие меркаптофункции в пиридиновом ядре [13—15] (табл. 2).

Масс-спектры синтезированных соединений,

Т а б л и ц а 1

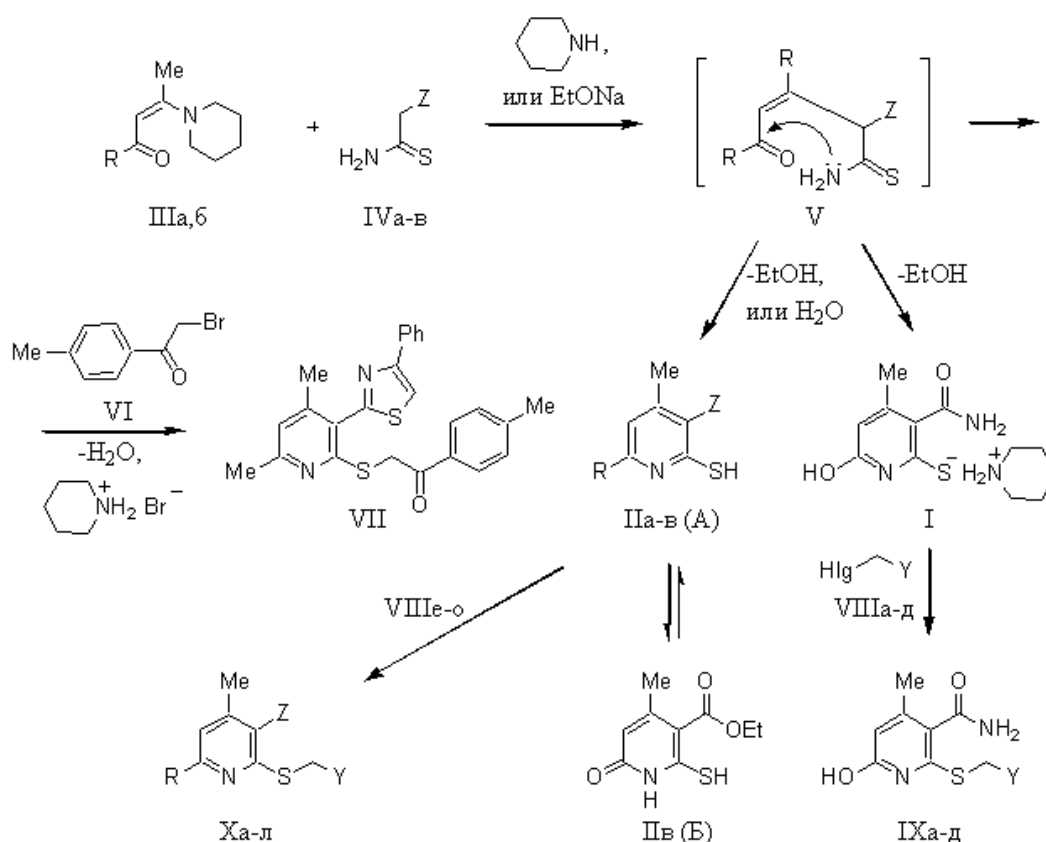
Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа соединений VII, IX а–д, X а–л

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ (растворитель для кристаллизации)	Выход, %	Найдено / вычислено, %			Брутто-формула
			С	Н	Н	
VII	121–123 (AcOH)	61	69.58 / 69.74	5.02 / 5.15	6.43 / 6.51	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2$
IX а	169–171 (PrOH)	72	50.58 / 50.69	5.50 / 5.67	9.78 / 9.85	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$
б	191–193 (EtOH)	69	58.81 / 58.94	5.11 / 5.24	7.95 / 8.09	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$
в	196–197 (EtOH)	77	53.42 / 53.55	5.28 / 5.39	12.30 / 12.49	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
г	222–223 (EtOH)	73	61.11 / 61.29	4.96 / 5.14	10.13 / 10.21	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
д	230–232 (AcOH)	68	45.33 / 45.47	3.48 / 3.56	10.52 / 10.60	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_3\text{S}$
X а	116–118 (EtOH)	68	62.62 / 62.77	5.71 / 5.85	7.96 / 8.13	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$
б	70–71 (EtOH)	59	59.34 / 59.42	4.81 / 4.99	3.70 / 3.85	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClN}_1\text{O}_3\text{S}$
в	118–120 (EtOH)	60	53.60 / 53.71	5.95 / 6.01	10.32 / 10.44	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$
г	166–168 (AcOH)	72	64.81 / 64.94	5.60 / 5.77	8.78 / 8.91	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
д	291–293 (EtOH)	72	54.96 / 55.08	5.98 / 6.16	14.09 / 14.27	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$
е	145–147 (PrOH)	60	58.77 / 58.90	7.02 / 7.19	12.33 / 12.49	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$
ж	200–202 (AcOH)	87	58.96 / 59.11	5.43 / 5.54	12.02 / 12.17	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$
з	180–181 (MeOH)	74	66.51 / 66.64	6.35 / 6.48	8.13 / 8.18	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
и	189–191 (n-BuOH)	76	48.29 / 48.43	4.24 / 4.38	17.26 / 17.38	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$
й	183–185 (EtOH)	78	57.32 / 57.40	4.43 / 4.52	8.29 / 8.37	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$
к	206–208 (EtOH)	63	60.33 / 60.49	5.28 / 5.36	11.64 / 11.76	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$
л	158–159 (EtOH)	61	55.75 / 55.81	4.27 / 4.41	3.70 / 3.83	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4\text{S}$

Т а б л и ц а 2

Данные ИК- и ЯМР ^1H -спектров соединений VII, IX а–д, X а–л

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., КССВ (J , Гц)	
		H^5 , с; SCH_2 , с	Другие сигналы
VII	1688 (C=O)	6.87; 4.49	8.16 (1H, с, H^5 тиазола); 7.96 (2H, д, Ph, $J=7.72$); 7.88 (2H, д, C_6H_4 , $J=8.10$); 7.33–7.44 (3H, м, Ph); 7.25 (2H, д, C_6H_4 , $J=8.10$); 2.40 (3H, с, Me); 2.21 (3H, с, Me); 2.15 (3H, с, Me)
IX а	3594 (OH), 1692 (CONH_2), 1731 (C=O)	6.17; 3.96	10.53 (1H, ш.с, OH); 7.47 (1H, ш.с, NH_2); 7.29 (1H, ш.с, NH_2); 4.04 (2H, т, OCH_2 , $J=6.72$); 2.24 (3H, с, Me); 1.49–1.73 (2H, м, CH_2); 0.94 (3H, с, Me, $J=7.34$)
б	3606 (OH), 1689 (CONH_2), 1714 (C=O)	6.17; 4.70	10.81 (1H, ш.с, OH); 7.99 (2H, д, Ar, $J=7.74$); 7.57 (1H, ш.с, NH_2); 7.36 (1H, ш.с, NH_2); 6.96 (2H, д, Ar, $J=7.74$); 4.13 (2H, к, CH_2 , $J=6.31$); 2.23 (3H, с, Me); 1.42 (3H, т, Me, $J=6.31$)
в	3585 (OH), 1694 (CONH_2)	6.13; 3.75 д, $J=6.18$	10.78 (1H, ш.с, OH); 7.49 (1H, ш.с, NH_2); 7.30 (1H, ш.с, NH_2); 5.81–6.14 (1H, м, =CH); 5.25 (1H, д, $\text{CH}_2=$, $J_{\text{транс}}=16.88$); 5.04 (1H, д, $\text{CH}_2=$, $J_{\text{цис}}=9.86$); 2.19 (3H, с, Me)
г	3590 (OH), 1693 (CONH_2)	6.14; 4.35	10.65 (1H, ш.с, OH); 7.51 (1H, ш.с, NH_2); 7.38 (2H, д, Ph, $J=7.02$); 7.31 (1H, ш.с, NH_2); 7.27 (2H, т, Ph, $J=6.95$); 7.21 (1H, т, Ph, $J=6.95$); 2.18 (3H, с, Me)
д	3610 (OH), 1687 (CONH_2), 1672 (CONH)	6.22; 3.91	10.82 (1H, ш.с, OH); 10.12 (1H, ш.с, CONH); 7.61 (1H, ш.с, NH_2); 7.55 (2H, д, Ar, $J=8.84$); 7.42 (2H, д, Ar, $J=8.84$); 7.38 (1H, ш.с, NH_2); 2.19 (3H, с, Me)
X а	1728 (C=O), 1669 (CONH)	6.83; 3.88	9.92 (1H, ш.с, NH); 7.53 (2H, д, Ph, $J=7.72$); 7.22 (2H, т, Ph, $J=7.16$); 6.97 (1H, т, Ph, $J=7.16$); 4.43 (2H, к, OCH_2 , $J=6.66$); 2.47 (3H, с, Me); 2.33 (3H, с, Me); 1.42 (3H, т, Me, $J=6.66$)
б	1732, 1699 (C=O)	6.76; 4.48	8.03 (2H, д, Ar, $J=8.42$); 7.49 (2H, д, Ar, $J=8.42$); 4.37 (2H, к, OCH_2 , $J=7.14$); 2.33 (3H, с, Me); 2.17 (3H, с, Me); 1.42 (3H, т, Me, $J=7.14$)
в	1734 (C=O), 1689 (CONH_2)	6.82; 3.86	7.77 (1H, ш.с, NH_2); 7.60 (1H, ш.с, NH_2); 4.13 (2H, к, OCH_2 , $J=7.10$); 2.37 (3H, с, Me); 2.23 (3H, с, Me); 1.24 (3H, т, Me, $J=7.10$)
г	1726 (C=O), 1692 (CONH_2)	6.77; 4.54	7.93 (2H, д, Ar, $J=7.71$); 7.72 (1H, ш.с, NH_2); 7.51 (1H, ш.с, NH_2); 7.32 (2H, д, Ar, $J=7.71$); 2.41 (3H, с, Me); 2.22 (3H, с, Me); 2.16 (3H, с, Me)
д	1685 (CONH_2)	6.82; 2.48	7.68 (1H, ш.с, NH_2); 7.47 (1H, ш.с, NH_2); 6.41 (3H, с, Me); 2.22 (3H, с, Me)
е	1693 (CONH_2)	6.81; 3.08 т, $J=7.19$	2.41 (3H, с, Me); 2.19 (3H, с, Me); 1.61–1.72 (2H, м, CH_2); 0.99 (3H, т, Me, $J=7.22$)
ж	1687 (CONH_2), 1671 (CONH)	6.89; 3.92	9.89 (1H, ш.с, CONH); 7.74 (1H, ш.с, NH_2); 7.52 (1H, ш.с, NH_2); 7.44 (2H, д, Ar, $J=7.94$); 6.81 (2H, д, Ar, $J=7.94$); 3.72 (3H, с, OMe); 2.41 (3H, с, Me); 2.22 (3H, с, Me)
з	1694 (CONH_2), 1715 (C=O)	6.77; 4.48	7.72 (2H, ш.с, Ar и NH_2); 7.48 (1H, ш.с, NH_2); 7.04 (1H, с, Ar); 2.33 (3H, с, Me); 2.30 (3H, с, Me); 2.28 (3H, с, Me); 2.26 (3H, с, Me)
и	1699 (CONH_2), 1666 (CONH)	6.80; 3.99	12.34 (1H, ш.с, CONH); 7.77 (1H, ш.с, NH_2); 7.53 (1H, ш.с, NH_2); 7.35 (2H, д, H^4 тиазола, $J=3.52$); 6.98 (1H, д, H^5 тиазола, $J=3.52$); 2.42 (3H, с, Me); 2.26 (3H, с, Me)
й	1695 (CONH_2), 1734 (C=O)	6.81; 4.58	8.07 (2H, д, Ar, $J=8.60$); 7.91 (1H, ш.с, NH_2); 7.72 (1H, ш.с, NH_2); 7.62 (2H, д, Ar, $J=8.60$); 2.20 (3H, с, Me); 2.08 (3H, с, Me)
к	1696 (CONH_2), 1671 (CONH)	6.77; 3.94	10.38 (1H, ш.с, CONH); 7.83 (2H, д, Ar, $J=8.60$); 7.74 (1H, ш.с, NH_2); 7.66 (2H, д, Ar, $J=8.60$); 7.50 (1H, ш.с, NH_2); 2.49 (3H, с, Me); 2.41 (3H, с, Me); 2.26 (3H, с, Me)
л	1732, 1714 (C=O)	6.00; 3.54 д, 3.42 д, $^2J=12.38$	7.59 (1H, ш.с, OH); 7.43 (2H, д, Ar, $J=8.58$); 7.33 (2H, д, Ar, $J=8.58$); 4.32 (2H, к, OCH_2 , $J=7.14$); 2.37 (3H, с, Me); 1.33 (3H, т, Me, $J=7.14$)



II а: R = Me, Z = CONH₂; II б: R = Me, Z = COOEt; II в: R = OH, Z = COOEt;

III а: R = Me; III б: R = OEt;

IV а: Z = CONH₂; IV б: Z = COOEt; IV в: Z = 4-фенилтиазол-2-ил;

VIII а: Hlg = Cl, Y = COOPr; VIII б: 4-EtOC₆H₄CO; VIII в: Hlg = Br, Y = CH=CH₂; VIII г: Hlg = Cl, Y = Ph; VIII д: Hlg = Cl, Y = 4-BrC₆H₄NHCO; VIII е: Hlg = Cl, Y = CONHPh; VIII ж: Hlg = Br, Y = 4-ClC₆H₄CO; VIII з: Hlg = Cl, Y = COOEt; VIII и: Hlg = Br, Y = 4-MeC₆H₄CO; VIII й: Hlg = Cl, Y = 4-AcC₆H₄NHCO; VIII к: Hlg = I, Y = H; VIII л: Hlg = Br, Y = Et; VIII м: Hlg = Cl, Y = 4-MeC₆H₄CO; VIII н: Hlg = Br, Y = 2,4,5-Me₃C₆H₂CO; VIII о: Hlg = Cl, Y = тиазол-2-илкарбамоил;

IX а: Y = COOPr; IX б: Y = 4-EtOC₆H₄CO; IX в: Y = CH=CH₂; IX г: Y = Ph; IX д: Y = 4-BrC₆H₄NHCO; X а: R = Me, Z = COOEt; Y = CONHPh; X б: R = Me, Z = COOEt; Y = 4-ClC₆H₄CO; X в: R = Me, Z = CONH₂; Y = COOEt; X г: R = Me, Z = CONH₂; Y = 4-MeC₆H₄CO; X д: R = Me, Z = CONH₂; Y = H; X е: R = Me, Z = CONH₂; Y = Et; X ж: R = Me, Z = CONH₂; Y = 4-MeOC₆H₄NHCO; X з: R = Me, Z = CONH₂; Y = 2,4,5-Me₃C₆H₂CO; X и: R = Me, Z = CONH₂; Y = тиазол-2-илкарбамоил; X й: R = Me, Z = CONH₂; Y = 4-ClC₆H₄CO; X к: R = Me, Z = CONH₂; Y = 4-AcC₆H₄NHCO; X л: R = OH; Z = COOEt; Y = 4-ClC₆H₄CO.

наряду с сигналами молекулярных ионов (табл. 3), содержат пики ионов $[M+2]^+$ с $I_{\text{отн}}=4\%$, что свидетельствует о наличии в их молекулах по одному атому S [16].

Температуры плавления определены на блоке Кофлера. Масс-спектры записаны на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода вещества в ионный источник. ИК-спектры — на спектрофотометре ИКС-40 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H растворов соединений в DMSO-*d*₆ получены на приборах Gemini-200

(199.975 МГц) — для соединений I, II б,в, VII, X в, з-л и Bruker DRX-500 (500.13 МГц) — для соединений II а, IX а-д, X а,б,г-ж, внутренний стандарт — Me₄Si. Чистоту синтезированных соединений контролировали хроматографически на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь ацетон-гексан (3:5), проявители — пары иода и УФ-облучение.

Пиперидиний 6-гидрокси-3-карбамоил-4-метилтиридин-2-тиолат (I). К перемешиваемому раствору 2 г (10 ммоль) 4-(пиперидин-1-ил)пент-3-ен-2-она III б в 15 мл абсолютного этанола при 20 °C

Т а б л и ц а 3

Данные масс-спектров соединений IX а–г, X а,б,г–ж,и–к

Соединение	Масс-спектр, m/z , $I_{\text{отн}}$, %			
	$[M]^+$	$[M+2]^+$	$[M+1]^+$	Другие сигналы
IX а	284 (35)	286 (2)	285 (4)	267 (61), 224 (100), 207 (54), 196 (18), 181 (93), 168 (62), 151 (26), 134 (15), 122 (18), 109 (17), 93 (12), 85 (18), 78 (22), 67 (21), 59 (17), 53 (36), 43 (84)
б	346 (10)	348 (2)	347 (4)	180 (9), 164 (8), 149 (100), 121 (55), 107 (9), 93 (14), 77 (6), 65 (11), 53 (5), 44 (8)
в	224 (27)	226 (3)	225 (5)	209 (33), 191 (18), 183 $[M\text{-аллил}]^+$ (100), 174 (7), 164 (6), 156 (14), 140 (9), 136 (12), 128 (17), 109 (9), 91 (5), 85 (7), 78 (8), 67 (8), 56 (4), 53 (19), 44 (16), 41 $[C_3H_5]^+$ (30), 39 (32), 34 (3)
г	274 (24)	276 (2)	275 (4)	257 (35), 241 (7), 224 (10), 196 (5), 183 (72), 156 (12), 136 (6), 128 (15), 109 (6), 91 $[PhCH_2]^+$ (100), 77 $[Ph]^+$ (5), 65 (19), 51 (4), 39 (5)
X а	344 (8)	346 (1)	345 (2)	299 (33), 252 $[M\text{-PhNH}]^+$ (100), 224 (32), 210 (11), 192 (8), 179 (14), 166 (25), 153 (24), 139 (10), 107 (23), 93 $[PhNH_3]^+$ (10), 77 $[Ph]^+$ (19), 65 (14), 59 (13), 53 (5), 45 (4), 39 (8)
б	363 (35)	365 (13)	364 (8)	346 (10), 330 (14), 318 (29), 302 (12), 274 (5), 224 $[M\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ (100), 196 (11), 182 (5), 178 (29), 166 (21), 139 $[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ (32), 111 (18), 107 (13), 77 $[Ph]^+$ (9), 59 (16), 53 (7), 42 (5), 36 (4)
г	314 (13)	316 (1)	315 (2)	281 (7), 195 $[M\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ (56), 178 (32), 166 (29), 119 $[4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ (100), 105 (7), 91 $[PhCH_2]^+$ (44), 77 $[Ph]^+$ (11), 65 (13), 51 (4), 39 (3)
д	196 (25)	198 (1)	197 (3)	181 (15), 180 (17), 179 $[M\text{-NH}_3]^+$ (100), 163 (21), 151 (50), 107 (46), 77 (27), 65 (11), 53 (12), 51 (15), 45 (15), 44 (26), 40 (31), 39 (30), 38 (5)
е	224 (36)	226 (2)	225 (4)	207 $[M\text{-NH}_3]^+$ (63), 191 (98), 179 (66), 165 (100), 151 (14), 136 (19), 122 (18), 107 (41), 93 (22), 77 (24), 65 (8), 51 (6), 41 (20)
ж	345 (2)	—	—	309 (18), 223 $[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$ (100), 181 (92), 166 (42), 151 (12), 134 (18), 122 $[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$ (29), 119 (44), 108 (12), 95 (13), 77 $[Ph]^+$ (14), 65 (5), 52 (4), 39 (3)
и	322 (5)	324 (1)	323 (1)	305 $[M\text{-NH}_3]^+$ (3), 249 (6), 223 $[M\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}]^+$ (100), 196 (12), 181 (92), 166 (47), 151 (22), 136 (7), 127 (16), 107 (12), 77 (10), 65 (4), 45 (6)
й	334 (9)	336 (3)	335 (1)	317 $[M\text{-NH}_3]^+$ (6), 301 (5), 195 $[M\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ (100), 178 (64), 166 (73), 161 (9), 139 $[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ (62), 111 (32), 106 (10), 77 $[Ph]^+$ (15), 65 (4), 51 (3), 39 (4)
к	357 (2)	—	—	340 $[M\text{-NH}_3]^+$ (5), 223 $[M\text{-4-AcC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$ (100), 195 (4), 181 (87), 166 (45), 151 (22), 134 $[4\text{-AcC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$ (6), 120 (14), 107 (19), 91 (13), 77 $[Ph]^+$ (15), 65 (5), 53 (4), 39 (3)

прибавляли 1.2 г (10 ммоль) монотиомалондиамида IV а и 3 капли пиперидина, перемешивали 30 мин и оставляли. Через 48 ч образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали абсолютным этанолом и гексаном. Выход 2.23 г (83 %), т.пл. 185 °С (разл.). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3575 (ОН), 1688 (CONH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 9.84 (2H, ш.с, $^+\text{NH}_2$); 8.33 (1H, ш.с, ОН); 7.21 (1H, ш.с, CONH_2); 7.08 (1H, ш.с, CONH_2); 5.37 (1H, с, H^5); 3.41 (4H, м, CH_2NCH_2); 2.11 (3H, с, Me); 0.72–0.91 (6H, м, 3CH_2).

Найдено, %: С 53.42; Н 6.94; N 15.48. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 53.51; Н 7.11; N 15.60.

4,6-Диметил-2-меркаптоникотинамид (II а) получали аналогично соединению I при использовании енамина ацетилацетона III а и монотиомалондиамида IV а. Выход 1.47 г (81 %), т.пл. 272–274 °С (EtOH), по данным [6] — 275–278 °С. Спектр ЯМР ^1H идентичен приведенному в работе [6].

Этиловый эфир 4,6-диметил-2-меркаптоникотиновой кислоты (II б) получали аналогично сое-

динению I при использовании енамина ацетил-ацетона III а и этилового эфира 3-амино-3-тиоксопропановой кислоты IV б. Выход 1.2 г (57 %), т.пл. 145–147 °С (EtOH). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1732 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 13.28 (1H, ш.с, SH); 6.39 (1H, с, H^5); 4.25 (2H, к, CH_2 , $J=6.92$); 2.31 (3H, с, Me); 2.09 (3H, с, Me); 1.33 (3H, т, Me, $J=6.92$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 213 $[M+2]^+$ (2), 212 $[M+1]^+$ (6), 211 $[M]^+$ (30), 182 (16) 166 (32), 139 (100), 105 (8), 95 (39), 77 (19), 67 (7), 53 (14), 42 (6), 39 (14).

Найдено, %: С 56.79; Н 6.07; N 6.51. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 56.85; Н 6.20; N 6.63.

Этиловый эфир 6-гидрокси-2-меркапто-4-метилникотиновой кислоты (II в) получали аналогично соединению I при использовании енамина ацетоуксусного эфира III б и СН-кислоты IV б. Выход 1.13 г (53 %), т.пл. 143–145 °С (EtOH). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3555 (ОН), 1732 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 12.33 (1H, ш.с, ОН); 6.36 с и 6.45 с (1H, H^5); 4.32 (2H, к, CH_2 , $J=7.08$); 2.40 с и 2.34 с (3H, C^4 -Me); 1.38 (3H, т, $J=7.08$). Сигнал протона SH не проявляется, вероятно, вследствие быстрого дейтерообмена.

Найдено, %: С 50.48; Н 5.05; N 6.41. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 50.69; Н 5.20; N 6.57.

4,6-Диметил-2-(4-метилбензоил)метилтио-3-(4-фенилтиазол-2-ил)пиридин (VII). К перемешиваемому раствору, приготовленному из 0.23 г (10 ммоль) Na и 30 мл абсолютного этанола, при 20 °С прибавляли 2.34 г (10 ммоль) СН-кислоты IV в и 2 г (10 ммоль) 4-(пиперидин-1-ил)пент-3-ен-2-она III а и перемешивали 20 мин. Далее к реакционной смеси прибавляли 2.13 г (10 ммоль) 4-метилфенацилбромид VI, перемешивали 5 ч и разбавляли равным объемом воды. Осадок отделяли, промывали водой, этанолом и гексаном.

6-Гидрокси-4-метил-2- γ -метилтионикотинамиды (IX а-д). К перемешиваемому раствору 2.7 г (10 ммоль) соли I в 15 мл ДМФА прибавляли 10 ммоль соответствующего алкилгалогенида VIII а-д и перемешивали 5 ч. Затем реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и отделяли образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном.

4-Метил-2- γ -метилтио-6- R -3- Z -пиридины (X а-л). К перемешиваемому раствору 10 ммоль 2-меркаптопиридина II в 15 мл ДМФА последовательно прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного раствора КОН и 10 ммоль алкилгалогени-

да VIII, перемешивали 5 ч, разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном.

РЕЗЮМЕ. Конденсацією енамінів 1,3-дикарбонільних сполук з монотіомалондіамідом, етиловим естером 3-аміно-3-тіоксопропанової кислоти та 2-(4-фенілтіазол-2-іл)тіоацетамідом синтезовані похідні 4-метил-2-меркаптонікотинаміду, при алкілюванні яких одержані відповідні заміщені 2-алкілтіонікотинаміди.

SUMMARY. Condensation of 1,3-dicarbonyl compounds with monothiomalondiamide, ethyl 3-amino-3-thioxopropanoate and 2-(4-phenylthiazol-2-yl)ethanethioamide results in derivatives 4-methyl-2-mercaptonicotinamide, which was used in the synthesis of substituted 2-alkylnicotinamides.

1. Литвинов В.П., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -1999. -№ 5. -С. 579—609.
2. Litvinov V.P., Rodinovskaya L.A., Sharanin Yu.A. et al. // Sulfur Reports. -1992. -13, № 1. -Р. 1—155.
3. Итоги науки и техники. Органическая химия // Под ред. М.И. Кабачника. -М.: ВИНТИ. -1989. -17, -С. 72—157.
4. Дяченко В.Д., Красников Д.А. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2003. -№ 596. -Хімія. -Вип. 10 (33). -С. 63—66.
5. Дяченко А.Д., Десенко С.М., Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1179—1185.
6. Schaper W. // Synthesis. -1985. -№ 9. -Р. 861—867.
7. Дяченко В.Д., Ткачов Р.П. // Журн. орган. химии. -2003. -39, вып. 8. -С. 1245—1250.
8. Ткачов Р.П., Битюкова О.С., Дяченко В.Д. и др. // Журн. общ. химии. -2007. -77, вып. 1. -С. 125—132.
9. Дяченко В.Д., Ткачов Р.П. // Журн. орган. химии. -2003. -39, вып. 6. -С. 807—842.
10. Дяченко В.Д., Ткачов Р.П. // Там же. -2006. -42, вып. 2. -С. 167—188.
11. Дяченко В.Д., Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М. и др. // Журн. общ. химии. -1990. -60, вып. 10. -С. 2384—2392.
12. Нестеров В.Н., Дяченко В.Д., Шаранин Ю.А. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. -1994. -№ 1. -С. 122—124.
13. Дяченко В.Д. // Журн. орган. химии. -2007. -43, вып. 2. -С. 278—282.
14. Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Нестеров В.Н. // Там же. -1997. -33, вып. 10. -С. 1580—1584.
15. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // Там же. -1998. -34, вып. 4. -С. 589—591.
16. Сильверстейн Р., Басслер Г., Меррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. -М.: Мир, 1977. -С. 422.