

Тернопільський національний
педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка

Наукові
ЗАПІСКИ

Серія:
хімія

Випуск 19

Тернопіль - 2012

Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: хімія. – 2012. – №19 – 84 с.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Б. Д. Гришук – доктор хімічних наук, професор (головний редактор)
Я. Г. Бальон – доктор хімічних наук, професор
В. С. Броварець – доктор хімічних наук, професор
М. І. Короткіх – доктор хімічних наук, професор
В. П. Новіков – доктор хімічних наук, професор
М. Д. Обушак – доктор хімічних наук, професор
В. І. Станінець – доктор хімічних наук, професор
Я. Ю. Тевтуль – доктор хімічних наук, професор
О. П. Швайка – доктор хімічних наук, професор
В. С. Барановський – кандидат хімічних наук, доцент (відповідальний секретар)

*Друкується за рішенням вченої ради Тернопільського національного педагогічного університету імені
Володимира Гнатюка від 31.08.2012 року (протокол № 1)*

УДК 547.78+547.79

ПЕРЕТВОРЕННЯ СТАБІЛЬНИХ КАРБЕНІВ

Хімія гетероциклічних карбенів довгий час обмежувалася перетвореннями, в яких карбени генерувалися *in situ*, причому в цих випадках не завжди можна було довести їх дійсне утворення [1]. З відкриттям Г. Бертраном і А. Ардуенго в 1988-1991 роках перших стабільних карбенів розпочався новий етап розвитку хімії сполук двовалентного карбону [2-6]. На сьогоднішній день відомо біля двох сотень стабільних карбенів, властивості яких інтенсивно вивчаються. Дослідження напрямків перетворень цих сполук з органічними субстратами перспективні в плані розвитку методів органічного синтезу. В даному огляді обговорюються основні напрямки перетворень стабільних карбенів, зокрема, автотрансформації, реакції вклинення, приєднання до кратних зв'язків, перетворення, що ведуть до цвіттерйонних і йонних сполук.

1. Реакції автотрансформації

Для розуміння природи стабільних карбенів особливий інтерес становлять реакції автотрансформації, тобто перетворення цих сполук без участі інших реагентів, лише під дією фізичних впливів (температури, світла тощо). Перегрупування, що включають міграції груп і атомів в карбенах, відносять до найважливіших властивостей цих частинок, пов'язаних з рівнем їх термодинамічної стабільності. Міграції легко здійснюються в найпростіших карбенах. Відомо, що нижчим карбенам властиві автотрансформації: звичайно це процеси міграції протонів, які відбуваються навіть при низьких температурах, але для гетероциклічних карбенів та їх ароматичних похідних ці перетворення знайдені тільки на початку 90-х років [7-9]. У роботах [10-12] відзначалася нестабільність гетероциклічних карбенів при нагріванні, але напрямки термічних перетворень карбенів до недавнього часу не вивчалися.

Міграції протонів і груп в стабільних карбенах. Найпростішим прикладом таких міграцій для гетероциклічних карбенів є реакції 1,2-*H*-зсуву в імідазол-2-іліденах, відомі ще з початку 90-х років [7-9,13-17]. У роботах [14,18,19] відзначається мономолекулярний погоджений механізм реакції 1,2-*H*-міграцій у малостабільних карбенах і обговорюється альтернативний міжмолекулярний механізм. У гетероароматичних карбенах можливий тільки міжмолекулярний механізм переноса протона [20-22], що підтверджується розрахунками. У цих випадках міграція протонів веде до ароматизації гетероциклів, наприклад, імідазолів (схема 1.1) або тіазолів. Внутрішньомолекулярна реакція є енергетично невигідною. Теоретичні розрахунки показують, що енергія активації реакції досить велика (40 – 47 ккал/моль), хоча процес є екзотермічним (–26 – –29 ккал/моль). Майер одержав аналогічні величини для тіазол-2-ілідену (42 і –34 ккал/моль).

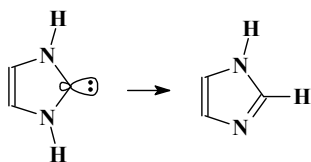
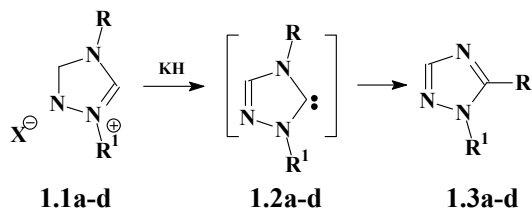


Схема 1.1

Міграції триметилсилільної групи в ряді стабільних карбенів виявили Г. Бертран і співробітники [23], які показали, що депротонування триметилсилілзамещених 1,2,4-триазолієвих солей **1.1a-d** (схема 1.2) різними основами веде до 3-триметилсилілтриазолів **1.3a-d** (виходи 42-81 %) через проміжні триазолілідени **1.2a-d**.



1.1a-d: X = CF₃SO₃[−]; **1.1, 1.2, 1.3:** **a** R = SiMe₂(*i*-Pr), R¹ = Me; **b** R = SiMe₂(*t*-Bu), R¹ = Me;
c R = SiMe₂(*i*-Pr), R¹ = Bn; **d** R = SiMe₂(*t*-Bu), R¹ = Bn.

Схема 1.2

При цьому хімічний зсув сигналу *мезо*-протона в спектрі ЯМР ^{13}C зменшується з 200 м. ч. до 155 м. ч. У присутності бензальдегіду (схема 1.3) виділено інтермедіат **1.4** – продукт приєднання карбену до бензальдегіду та бензоїн **1.5**. Імовірно, це перший випадок прямого доказу карбенового механізму бензоїнової конденсації.

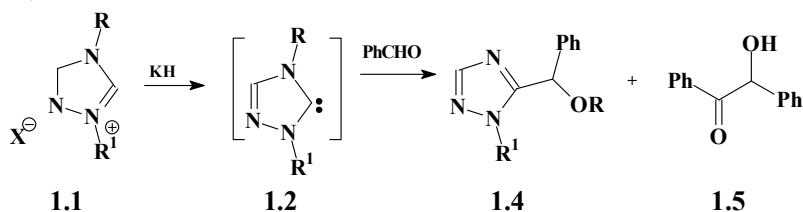


Схема 1.3

Дія основ, що перебувають у нестачі, приводить до взаємодії карбену з сіллю з міграцією триметилсилільної групи на атом карбону карбену й утворення триазолів. Аналогічний результат спостерігається при дії карбеном Ендерса на триметилсилільну сіль. У надлишку 1-бензилтриазолу метилтриметилсилілзамещена сіль дає 1-метилтриазол і бензилтриметилсилільну сіль триазолію, тобто відбувається обмін алкілами. Депротонування гібридом калію суміші триазолієвих солей з замісниками Me-, Bn-, R-, R¹- (R = SiMe₂*i*-Pr; R¹ = SiMe₂*t*-Bu) дає змішані триазоли з цими ж замісниками, що підтверджує карбеновий механізм реакції (схема 1.4).

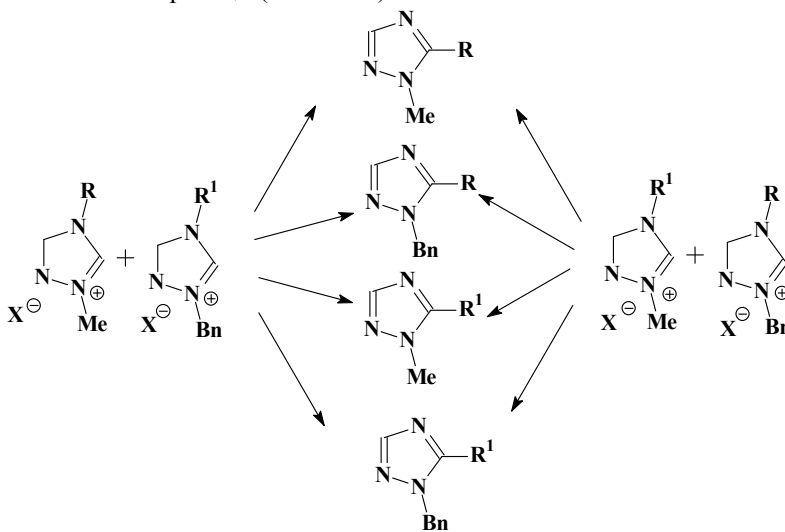


Схема 1.4

Цікавий варіант *H*-міграції в ряду ароматичних карбенів (імідазол-2-іліденів) виявили Денк і співр. [24]. Раніше [25] повідомлялося про деоксигенуючі властивості карбенів, а в роботі [26] про деоксигенування ДМСО короткоживучими карбенами. Бажаючи вивчити деоксигенування ДМСО стабільними карбенами при підвищених температурах, автори встановили, що ^{13}C ЯМР сигнали атомів C^{4,5} 1,3-ди-*трет*-бутилімідазол-2-ілідену при розчиненні в ДМСО-*d*₆ зникали. Екстракцією гексаном виділено 4,5-дідейтеріо-1,3-ди-*трет*-бутилімідазол-2-іліден. ІЧ спектр показав дві типові смуги 2309 і 2318 см⁻¹ (симетричні й антисиметричні коливання C-D).

Реакція обміну протонів імідазол-2-ілідену в положеннях 4,5 на дейтерій може відбуватися за механізмом спорідненим з реакцією карбенів з CCl₄ (схема 1.5). Аналогічне перетворення з бензімідазолієвим катіоном проходить тільки в положення 2.

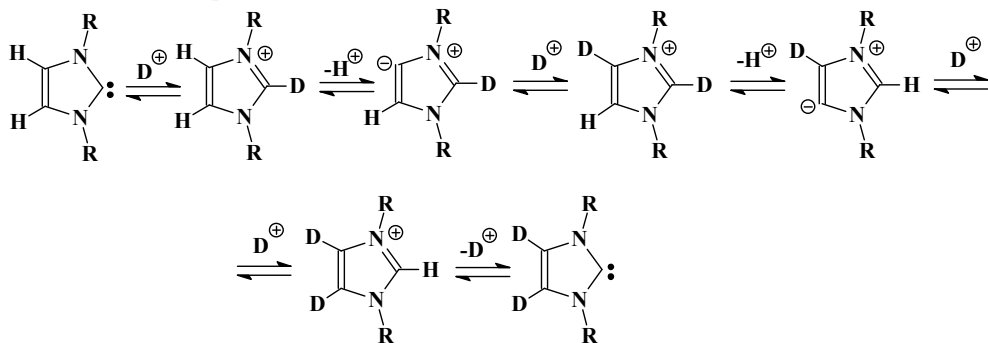


Схема 1.5

Пізніше [27] автори встановили, що протони ароматичного кільця в імідазол-2-іліденах зазнають швидкий дейтеро-протонний обмін не тільки в ДМСО- d_6 , але й в CD_3OD і D_2O .

З метою одержання карбенового комплексу купруму депротонування солі **1.6** проводили в присутності трифлату купруму (II) [28], при тому замість очікуваного карбену **1.7** у реакції був виділений 1,4-дифенілпіперазин-2-он **1.8** (схема 1.6).

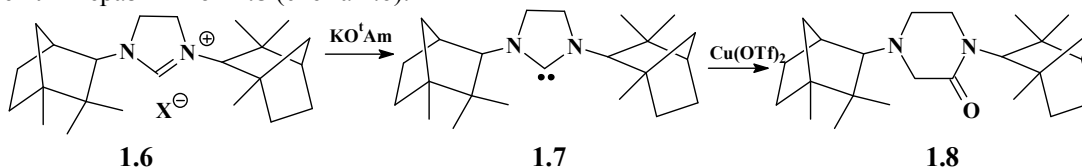


Схема 1.6

Реакція проходить через стадію карбену **1.7**, що, на думку авторів, димеризується, а отриманий димер гідролізується і далі перетворюється у відповідний азинон **1.8**. Циклізація відбувається завдяки кислому середовищу, створеному трифлатом купруму в присутності води. Маршрут реакції представлено на схемі 1.7.

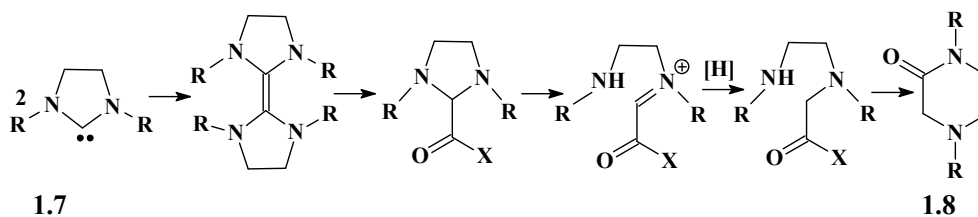


Схема 1.7

Метод Ардуенго застосовано для синтезу біс-тропіліденілзаміщеного карбену **1.10** (схема 1.8) з відповідного аміну [29]. Однак, депротонування солі **1.9** дає продукт перегрупування карбену **1.10** – імідазол **1.11** з виходом 44 %. Реакція включає 1,2- H -зсув й ізомеризацію тропіліденового радикалу (9- в 10-заміщений ізомер). Передбачається, що причиною перегрупування є приєднання карбену до подвійного зв'язку з перебудовою циклопропанового адукту в імідазол **1.11**. Зафіксувати чистий карбен **1.10** у цьому випадку не вдалося.

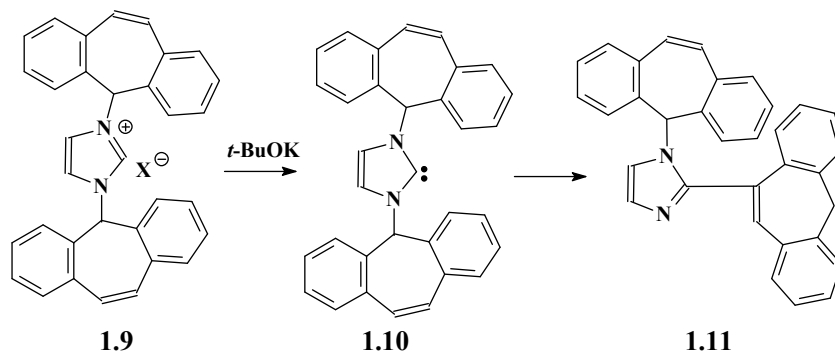


Схема 1.8

Структурне перетворення 3-сила-2-оксациклогексилідену **1.12** [30] (схема 1.9) проходить переважно за двома напрямками: 1) 1,2-зсув протона з утворенням силадигідропірану **1.13**; 2) скорочення циклу у силациклобутан **1.17** (шляхом відщеплення CO від проміжних продуктів **1.14** і **1.16**).

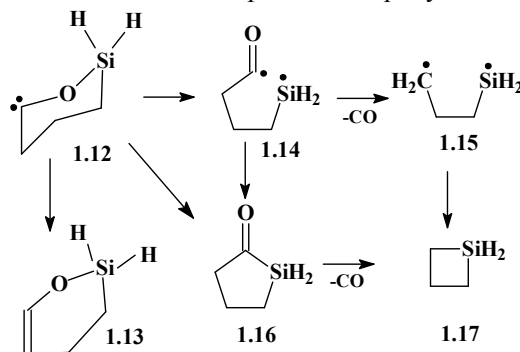


Схема 1.9

Карбени розглядають як можливі інтермедіати в таутомеризації пуринів [31]. Однак, вони менш енергетично вигідні, ніж азолінові інтермедіати (приблизно на 16 ккал/моль).

Таким чином, міграції в карбенах – досить поширені, особливо для сполук аліфатичного ряду. Основний напрямок міграції *N*-замісника в гетероциклічних карбенах – на карбеновий атом карбону. Однак, можливі також реакції в 4 і 5 положення імідазол-2-іліденового ядра. Зазначені автоперетворення карбенів спостерігалися в процесах *in situ* або передбачалися в ході реакцій і дотепер були невідомі для стабільних гетероароматичних карбенів. У декількох роботах відзначалася нестабільність самих гетероциклічних карбенів при нагріванні [32,33], однак процеси, що відбуваються при підвищених температурах у відсутності інших реагентів не вивчалися.

Відомо, що при депротонуванні 1,4-дизаміщених тетразолієвих солей **1.18** гібридом або гідроксидом натрію (схема 1.10) утворюються продукти розпаду карбенів – карбодіміди **1.19**. Цей факт свідчить про малу стабільність проміжних 1,4-дизаміщених тетразол-5-іліденів **1.18А**, принаймні, в умовах реакції [34].

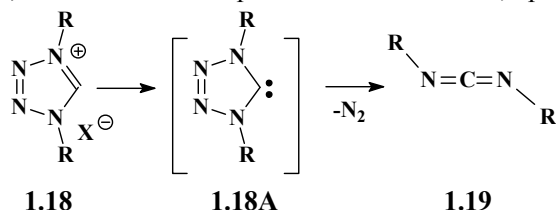


Схема 1.10

Зважаючи на те, що система тетразол-5-ілідену є однією з найбільш ароматичних серед споріднених типів гетероциклічних карбенів, нестабільність структури **1.18А** може бути пов'язана з переносом електронів від основи (гібриду або гідроксиду металу) на вакантну орбіталь карбену з утворенням нестабільних аніон-радикалів, що веде до розпаду останніх.

При нагріванні стабільних карбенів **1.20a-i** в органічних розчинниках (декані або 1,3,5-триетилбензолі) при температурах, близьких до температур плавлення самих карбенів відбувається незвичайне автоперетворення 1,2,4-триазол-5-іліденів в 5-амідино-1,2,4-триазили **1.23a-i** (виходи 41 – 81%) [35,36] (схема 1.11). Реакція проходить через розпад 1,2,4-триазольного циклу карбену на нітрил і алкіларилкарбодімід **1.21a-i** і включає подальшу реакцію карбену, що не розпався, з карбодімідом (індукована або тандемна реакція). Проміжним продуктом реакції є цвіттерйонна сполука **1.22**, що далі відщеплює ізобутен з утворенням кінцевого амідинотриазили **1.23a-i**.

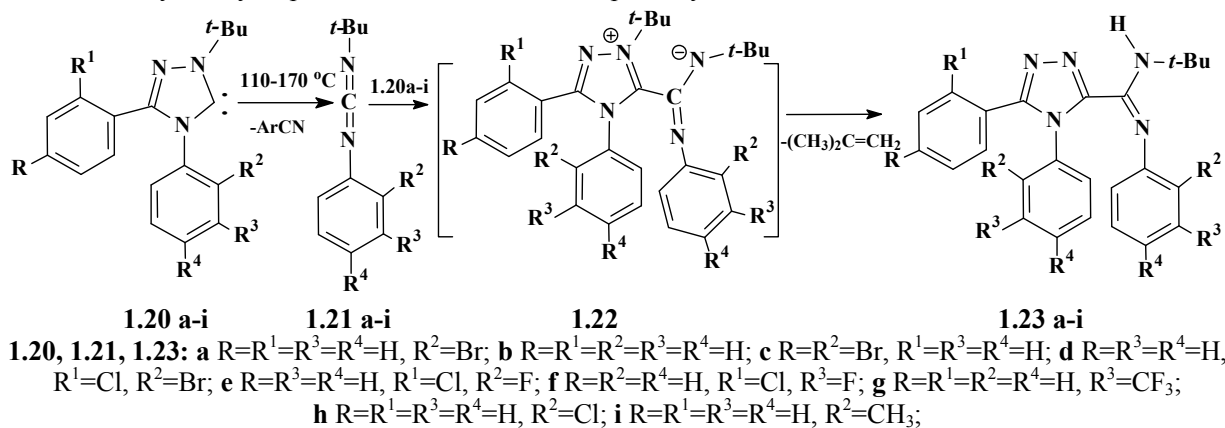


Схема 1.11

Знайдене термічне перетворення карбенів в амідинотриазили є першим тандемним автоперетворенням стабільних 1,2,4-триазол-5-іліденів.

На стабільних карбенах, очевидно, першу тандемну реакцію спостерігав Ардуенго [37] при взаємодії 1,3-димезитилімідазол-2-ілідену з тетрахлоридом карбону в ТГФ при кімнатній температурі. Реакція відбувалася з утворенням 1,3-димезитил-4,5-дихлорімідазол-2-ілідену й хлороформу. Подальша реакція 1,3-димезитил-4,5-дихлорімідазол-2-ілідену з тетрахлоркарбоном привела до утворення 2,4,5-трихлорімідазолій хлориду та адукту 1,3-димезитил-4,5-дихлорімідазол-2-ілідену й дихлоркарбену. Ця реакція не є автоперетворенням, бо проходить за участю інших реагентів.

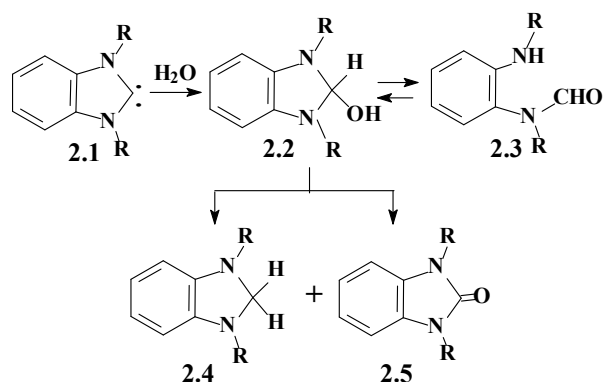
2. Реакції зі сполуками, що містять рухомий протон. Вклинення в О-Н, N-Н, S-Н і С-Н зв'язки

Найважливішою властивістю гетероциклічних карбенів є їх реакції з речовинами, що містять рухливий протон Х-Н. Найчастіше спостерігається вклинення (insertion) карбену в Х-Н зв'язок реагенту. В ролі таких реагентів можуть виступати спирти, тіоли, аміни.

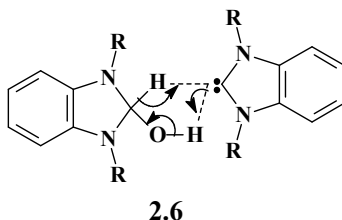
Вклинення у зв'язок О-Н. В роботах Ванцліка було показано, що гетероциклічні карбени *in situ* легко приєднують воду [38], і найчастіше при цьому відбувається розкриття циклу [39,40]. Гідролізу зазнають також і димери карбенів.

Реакції карбенів з водою давно вивчалися в експериментах *in situ*. В результаті реакції бензімідазол-2-іліднів **2.1** утворюються *N*-форміламіни **2.3** – продукти розкриття азолієвого кільця проміжних 2-гідрокси-2*H*-азолінів **2.2** [41] (схема 2.1).

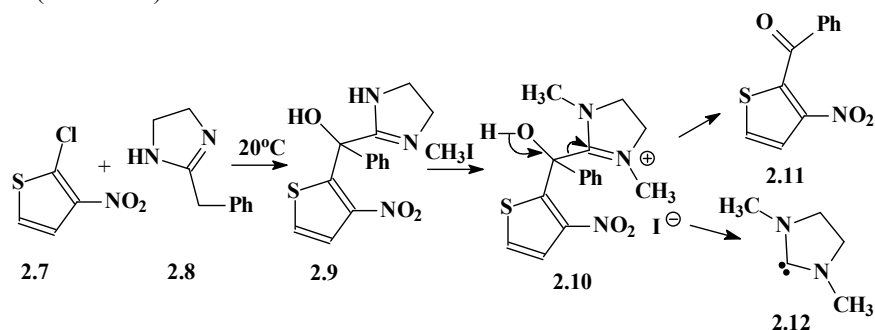
Однак, у водному середовищі можуть бути стабілізовані й зафіксовані йонні гідроксиди азолію, які здатні існувати при кімнатній температурі принаймні впродовж тижня [42].



Дисоціація 2-гідроксiazолінів при нагріванні з утворенням карбену й води, навіть в умовах ретельного вакуумування, відбувається лише частково, при цьому спостерігається їх диспропорціювання у відповідні азоліни **2.4** і азолони **2.5** [43]. Реакція диспропорціювання 2-гідроксiazолінів проходить, очевидно, за карбеноїдним механізмом й пов'язана з відновленням проміжних карбенів гідроксiazоліном у комплексі типу **2.6** [44,45].



Гідролітичне перетворення за участю карбеноїдного стану спостерігається між 2-хлоро-3-нітротіофеном **2.7** з 2-бензілімідазоліном **2.8** [46]. На думку авторів, перетворення **2.9**→**2.12** відбувається через проміжну імідазолінієву сіль **1.10** і карбен з наступним гідролітичним розщепленням карбену. Однак, з огляду на те, що карбен є поганою відхідною групою, більш імовірно було б припустити гідроліз зв'язку C–C у сполуці **2.10** (схема 2.2).



З врахуванням наведених фактів більш зрозумілою стає й ще одна реакція, споріднена з відновленням, що проходить при нагріванні форміатів азолію. Аналогічно гідроксiazолінам **2.2** 2-формілоксiazоліни **2.6** здатний відновлювати проміжний карбен – продукт дисоціації формілоксiazоліну **2.13** з утворенням 2*H*-азоліну **2.14**. Чутливість реакції до вологи, що знижує вихід азоліну **2.14**, підтверджує карбеновий механізм (через карбен **2.15**). Разом з тим, паралельно може відбуватися реакція по Лейкарту з внутрішньомолекулярним відновленням зв'язку C=N⁺, який нечутливий до вологи. Цей шлях повинен ставати домінуючим у відсутності *мезо*-протона в структурі солі (схема 2.3).

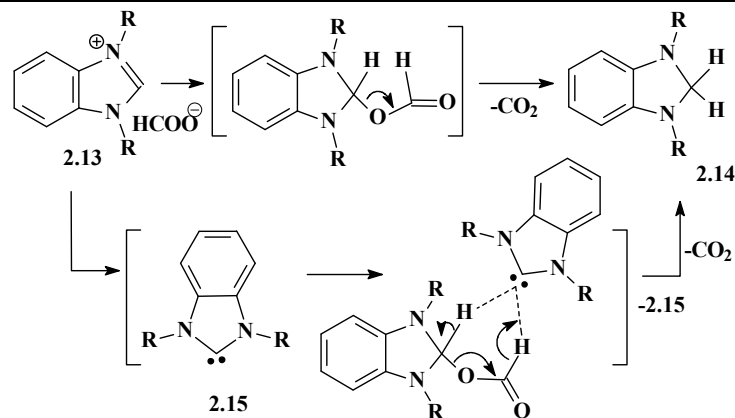
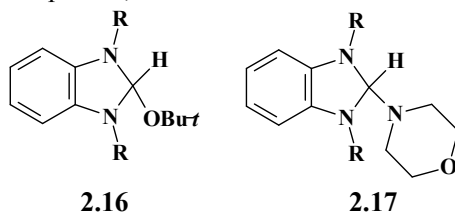


Схема 2.3

Продукт вклинення *in situ* триазолінілідену, що виділяється, в О-Н зв'язок метанолу застосовано для синтезу індивідуального карбену шляхом наступного термічного елімінування метанолу [44]. Нуклеофільний бензпіран-4-іліден, який генерується з тозилгідразону відповідного пірону [47], незвичайно приєднує метанол у розчині метоксиду натрію – двома центрами, причому протонується нуклеофільний центр 4, а метоксид-йон приєднується в найбільш електрофільне положення 2.

Вклинення у зв'язок N-H. 1,3-Дитіоленілідени, що генеруються *in situ* з 2-метокси-1,3-дитіоленів у присутності кислоти, дають 2-сукцинімідопохідні шляхом вклинення у зв'язок N-H сукциніміду [48]. Тіазолініліден, згенерований з тіаміну дією триетиламіну, легко вклинюється у зв'язок N-H амінів [49]. 3 третинними амінами карбени здатні давати адукти, які були зафіксовані у випадку тіазоліліденів [50].

Показано, що 2-*трет*-бутоксiazоліни **2.16** і 2-аміноазоліни **2.17** утворюються не тільки з сильноелектрофільних солей типу 1,2,4-триазолієвих і дитіолієвих [51,52], а також з бензімідазолієвих солей, як у реакціях індивідуальних карбенів, так і *in situ*.



2.16

2.17

Ендерсом і співробітниками показано, що 1,3,4-трифеніл-1,2,4-триазол-5-іліден легко вклинюється у NH-зв'язки амінів (піперидину, морфоліну) з утворенням відповідних азолінів [11].

В аналогічну реакцію вступає 1-*трет*-бутил-3,4-дифеніл-1,2,4-триазол-5-іліден **1.18b**, який з морфоліном і 1-третилпіперазином дає 5-амінопохідні триазоліну (подібні сполуці **2.17**) [53].

Реакції вклинення в полярні О-Н і N-H зв'язки застосовуються для одержання природних сполук. У роботі [54] описано синтез прекурсору в синтезі цитостатичного препарату мартефрагіну А – нормартефрагіну **2.18** шляхом вклинення карбенів в амідний зв'язок N-H (схема 2.4), а також синтез споріднених бісоксазольних систем, схожих на цитостатичний природний препарат діазонамід А.

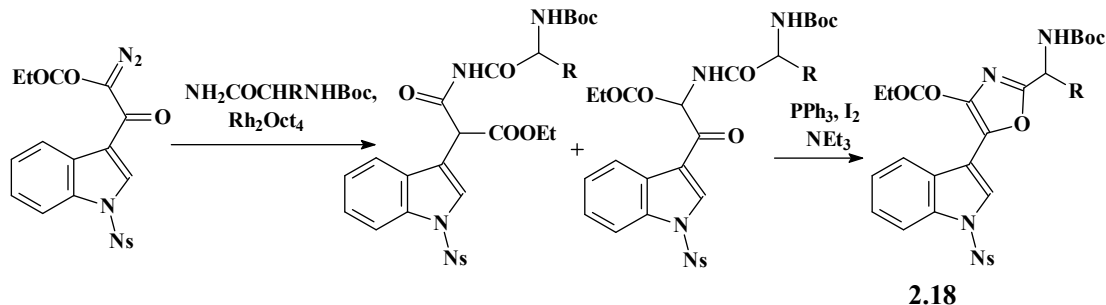
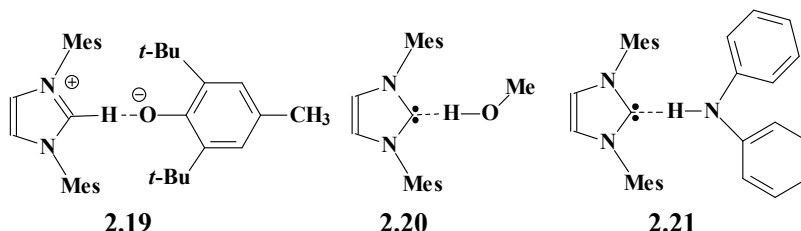


Схема 2.4

Однак, карбени не завжди реагують у напрямку вклинення в полярні Х-Н зв'язки. При наявності стеричних перешкод вклинення стає не вигідним і реалізуються *H*-комплекси азолієвого або карбенового типу. Наприклад, з 2,6-ди-*трет*-бутил-4-крезолом [56] 1,3-димезитилімідазол-2-іліден утворює структуру **2.19**, що являє собою асоційований феноксид азолію, а з менш кислими спиртами і дифеніламіном – комплекси самих карбенів **2.20**, **2.21** [55]. Всі структури надійно доведені методом РСА. Відстані О...Н становлять 2.80–2.83 Å, що помітно менші, ніж для відомих комплексів з О...Н зв'язками, у т.ч.

споріднених *H*-комплексів ряду С-Н кислот з діоксаном (2.94 – 3.02 Å). Довжина зв'язку С...Н в структурі **2.21** становить 3.14 Å.



Підтвердженням карбенового характеру комплексів з метанолом і дифеніламіном **2.19**, **2.21** є наявність сигналів δ_C 210 і 215 м. ч. близьких до 220 м. ч. для чистого карбену.

Вклинення у зв'язок С-Н. В огляді [5] відзначалася відсутність прикладів реакцій вклинення індивідуальних карбенів у зв'язок С-Н. Ендерсом висловлене припущення [51], що утворення таких продуктів перебуває за температурними межами стійкості карбенів (>150 °С). Тим не менш, треба пригадати реакції карбенового вклинення в С-Н зв'язок малонітрилу й інших СН-кислот за участю димерів карбенів [1]. Ці реакції проходять, очевидно, за карбеноїдним механізмом й можуть значно відрізнятися від реакцій індивідуальних карбенів.

Однак в роботах [10,57-59] було знайдено, що індивідуальні ароматичні заміщені імідазол-2-ілідени, бензімідазол-2-ілідени та 1,2,4-триазол-5-ілідени **2.22** при кімнатній температурі легко вклинаються в С-Н зв'язок ацетонітрилу з утворенням відповідних азолінів **2.23** (схема 2.5). Аналогічно відбуваються і реакції *in situ*, у тому числі для ароматичних похідних імідазол-2-іліденів.

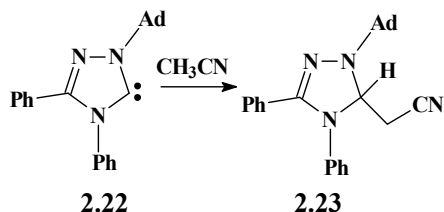
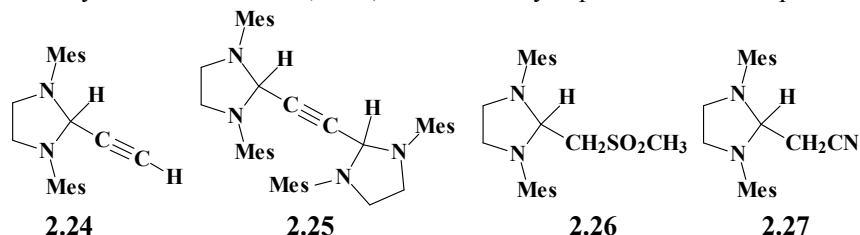


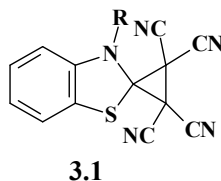
Схема 2.5

Пізніше були вивчені реакції вклинення імідазолін-2-іліденів у С-Н зв'язок ацетиленів, сульфонів, ацетонітрилу, хлороформу [60]. З ацетиленом виділено два типи продуктів – моногетерил- і дигетерилзаміщені сполуки вклинення **2.24**, **2.25**, а з диметилсульфоном й ацетонітрилом – **2.26**, **2.27**.



3. Реакції зі сполуками, що містять кратні зв'язки

Нуклеофільні гетероароматичні карбени, завдяки своїй електронодонорній природі, не реагують з такими пастками електрофільних карбенів як циклогексен. Однак, раніше повідомлялося, що бензотіазол-2-ілідени утворюють адукти з субстратами, які містять електронодефіцитні кратні зв'язки **3.1** [61].



Джонс і співавтори спостерігали *in situ* перетворення циклопропеніліденів **3.2** (схема 3.1) з естерами фумарової кислоти у відповідні похідні циклопропеніліденбурштинової кислоти **3.3** [62].

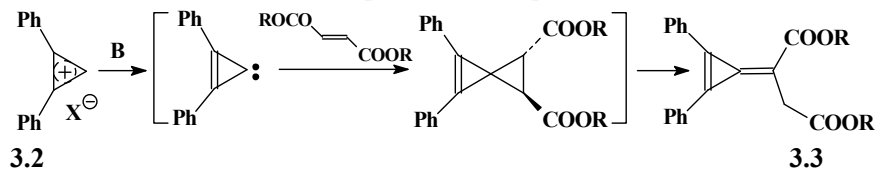
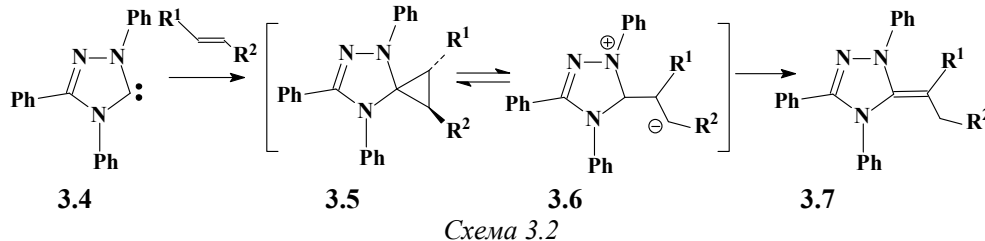


Схема 3.1

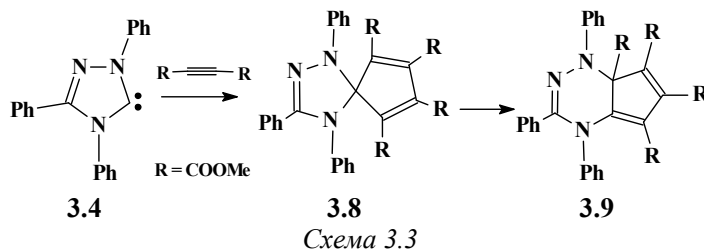
При взаємодії карбенів з кратними зв'язками утворюються продукти приєднання, однак тільки в тому випадку, якщо електрофіл досить сильний і здатний конкурувати з карбеногеном, і, як правило, містить електроноакцепторні замісники, інакше з'являються також продукти самоконденсації – димери карбенів.

Ендерс одержав кілька продуктів перетворення індивідуального 1,2,4-триазол-5-ілідену **3.4** з естерами малеїнової і фумарової кислот, акрилонітрилом, нітrostирином і малеїмідами (*N*-Me, Bu, Ph) [63]. В процесі реакції, на думку автора, спочатку відбувається утворення гіпотетичного спіроциклопропану **3.5** (схема 3.2), що далі переходить у карбаніон **3.6**, потім здійснюється зсув протона (1,2-*H*) з утворенням відповідного азолініліденсукциніміду **3.7**.

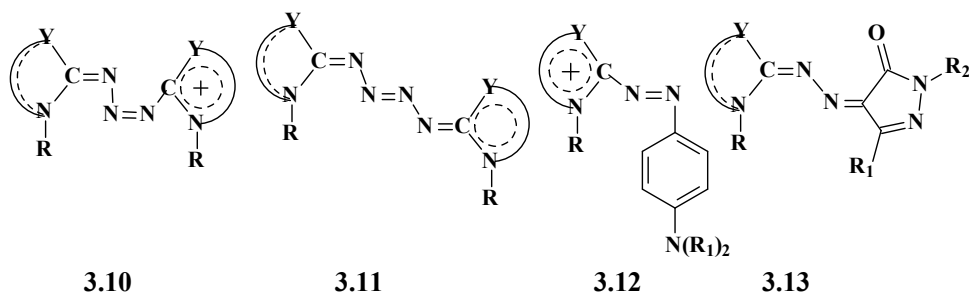


Наявність у ланцюжку перетворень карбаніона підтверджується одержанням димерного продукту приєднання, що утворюється внаслідок нуклеофільної атаки карбаніоном другої молекули олефіну. В роботі [44] були співставлені результати реакції з 3-фенілмалеїмідом двох карбенів – 1,3-ди(1-адамантил)бензімідазол-2-ілідену та 1-адамантил-3,4-ди(4-бромфеніл)-1,2,4-триазол-5-ілідену. Виявилося, що перший дає переважно продукти олігомерної будови, а другий – продукт приєднання й протонного зсуву типу **3.7**. Причиною таких змін може бути більший внесок структури циклопропану **3.5** у рівновазі **3.5**↔**3.6**, зумовлений більшою електронодефіцитністю триазольного циклу, порівняно з бензімідазольним. Зменшення вмісту карбаніона **3.6** у суміші веде до зниження можливості нарощування ланцюга за рахунок приєднання нових молекул малеїміду і, як наслідок, переходу аніона **3.6** в олефін **3.7**.

Реакції з ацетиленами. Для здійснення перетворень гетероароматичних карбенів з похідними ацетиленів теж потрібна активація потрібного зв'язку електроноакцепторними замісниками. Реакції стабільних 1,2,4-триазол-5-іліденів типу **3.4** з естерами ацетилендикарбонової кислоти [63] розпочинаються з циклоприєднання реагенту та утворення спіроадуктів **3.8** (схема 3.3), що далі при нагріванні перегруповуються в конденсовані похідні 1,2,4-триазину **3.9**.



Карбени, що генеруються з 2-тетразобензотіазолінів, з надлишком останніх дають тетразени **3.10**, з азидами – триазакарбоіаніни **3.11**, з солями діазонію – азосполуки **3.12**, з діазосполуками – діазини **3.13** [61,64,65]. Подібні реакції характерні й для дигідроазиніліденів, які генеруються при термічному декарбоксилюванні 2-карбоксилатів піридинію, хінолінію, ізохінолінію [66-68].



Реакції з азидами. Імідазол-2-ілідени **3.14** реагують з азидами з утворенням відповідних триазенів **3.15** з високими виходами (схема 3.4) [69].

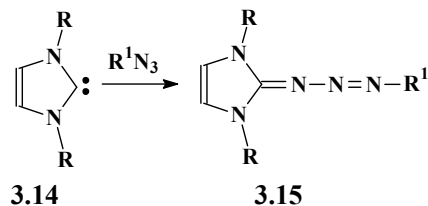
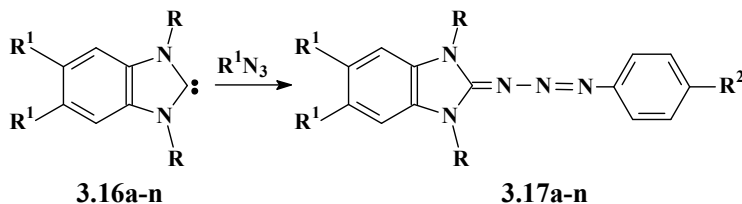


Схема 3.4

Цим же шляхом синтезовано кон'юговані сполуки ряду бензімідазолу, які містять донорні замісники в азольному ядрі й акцепторні в ароматичному ядрі азиду **3.16a-n** (схема 3.5) [70]. Таким чином, у триазені з'являється можливість переносу електронів від донорної до акцепторної частини молекули продукту **3.17a-n**. Виходи продуктів близькі до кількісних.



3.16, 3.17: **a** R = *t*-Bu; R¹ = H, R² = H; **b** R¹ = OMe, R² = H; **c** R¹ = F, R² = H; **d** R¹ = H, R² = OMe; **e** R¹ = H, R² = NO₂; **f** R¹ = F, R² = OMe; **g** R¹ = F, R² = NO₂; **h** R¹ = OMe, R² = OMe; **i** R¹ = OMe, R² = NO₂; R = Me; **k** R¹ = H, R² = H; **l** R¹ = H, R² = NO₂; **m** R¹ = OMe, R² = H; **n** R¹ = OMe, R² = NO₂.

Схема 3.5

При нагріванні в ДМСО або толуені триазени **3.18a-b** зазнають розкладу на відповідні іміни **3.19a-b** й азот (схеми 3.6 і 3.7), що можна розглядати як реакцію утворених карбену й нітрону.

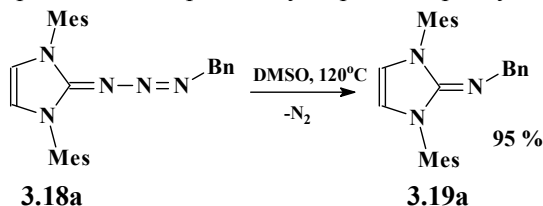


Схема 3.6

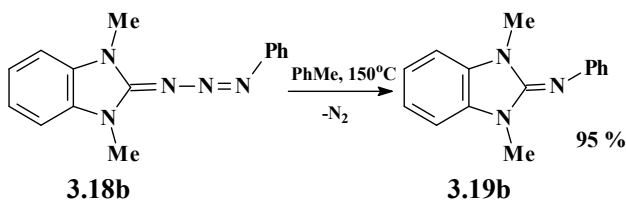


Схема 3.7

Реакція 5-азидотетразолієвої солі **3.20** (схема 3.8) з азидом натрію, що приводить разом з іншими продуктами до бістетразолітриазену **3.22**, пояснюється проходженням перетворення через проміжний мезойонний карбен тетразольного ряду **3.21** [71]. Виділити інтермедіат авторам не вдалося.

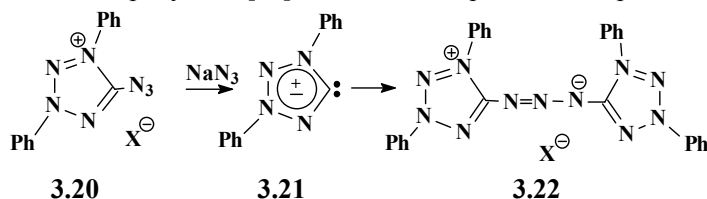


Схема 3.8

Реакції з дифенілдіазометаном. Виявлено, що реакція карбену **1.18a** з дифенілдіазометаном веде до утворення стабільного кристалічного продукту, який за даними елементного аналізу, мас-спектрів і спектрів ЯМР є дифенілметилентриазоліліденазином **3.23** [35] (схема 3.9). Аналогічна реакція була проведена на спорідненому біскарбені і привела до такого ж результату [72]. Цікаво, що альтернативний розпад діазосполуки з наступним приєднанням проміжного дифенілкарбену до гетероароматичного карбену **1.18a** не реалізується, що зумовлено високою стабільністю діазосполуки в умовах реакції та високою реакційною здатністю карбену.

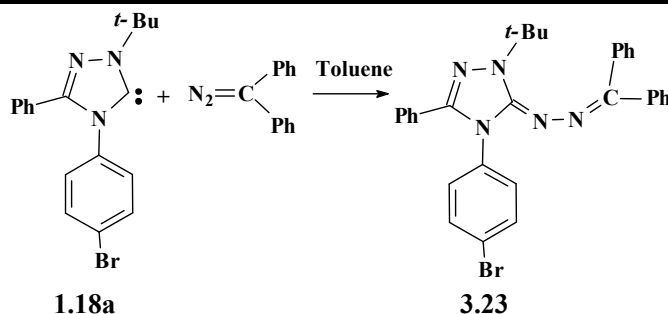


Схема 3.9

Гетероароматичні карбени не реагують з нуклеофільними сполуками, включаючи ізоціаніди. Причиною такої поведінки є не тільки нуклеофільна природа цих карбенів, але й сильна компенсація позитивного заряду на карбеноїдному атомі карбону після нуклеофільного приєднання реагенту за рахунок донорного ефекту з боку атомів нітрогену або за рахунок ароматизації циклу, що перешкоджає зворотному донорному ефекту з боку реагенту та утворенню подвійного зв'язку.

Реакції з карбодіімідами. Карбени ряду 1,2,4-триазолу реагують з карбодіімідами різної будови, причому природа карбодііміду істотно впливає на напрямок реакції [35].

Як було показано вище, в реакції тандемного перетворення карбенів при взаємодії карбенів з алкіларилкарбодіімідами спостерігається утворення амідінотриазолів. Цю реакцію спостерігали не тільки під час тандемного перетворення стабільних 1,2,4-триазол-5-ілідів (по суті, реакція *in situ*), але й у реакції карбенів **1.20a,b** зі спеціально виділеними *трет*-бутиларилкарбодіімідами. Для цього реакція тандемного перетворення була проведена в режимі, що приводить до високих виходів продуктів розпаду карбенів **1.20a,b** – карбодіімідів **1.21a,b** і бензонітрилу. Карбодііміди **1.21a,b** виділені з реакційної суміші й далі використані в реакції з чистими карбенами **1.20a,b** при кімнатній температурі. В результаті реакції одержані амідінотриазоли **1.23a,b** з виходами 47-50%.

В реакції з дифенілкарбодіімідом **3.26** спостерігається утворення спіро-сполуки **3.28** (схема 3.10). Процес, ймовірно, проходить через проміжний цвіттерйонний інтермедіат **3.27**, подібний до інтермедіату тандемного перетворення **1.20**. Далі друга молекула карбодііміду **3.26** швидко взаємодіє зі сполукою **3.27** за участю атома нітрогену з утворенням триазоло-спіроімідазоліну **3.28**.

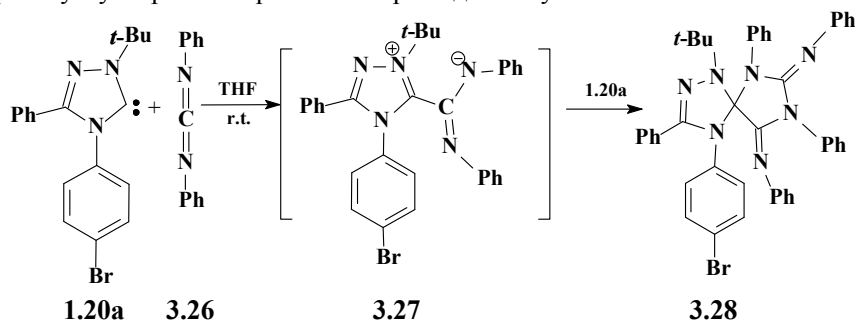
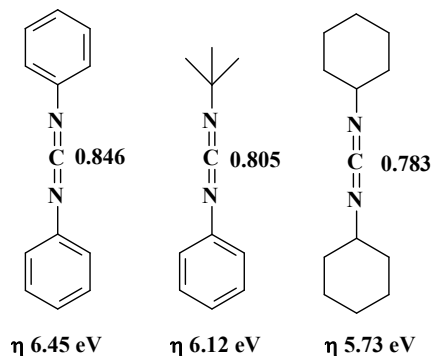


Схема 3.10

Такий тип перетворень відомий для взаємодії карбенів з ізоціанатами та ізотіоціанатами [6,73], однак з карбодіімідами таких перетворень раніше не спостерігалось.

Виходячи з наведених раніше даних, реакції з аліфатичними похідними карбодіімідів повинні проходити повільніше, ніж з алкіларилкарбодіімідами. Дійсно, з дициклогексилкарбодіімідом (ДЦК) реакція з карбеном не спостерігається, принаймні, при температурах до 100°C. Проте, реакційноздатніші імідазол-2-ілідени, реагують з ДЦК, приводячи до утворення цвіттерйонної сполуки типу **3.27** [74].

Зазначені шляхи реагування карбенів з карбодіімідами можна пояснити електронним впливом замісників у карбодііміді на реакційний атом карбону. Так, згідно з даними розрахунку методом DFT (B3LYP5, 3-21G, програма PC Gamess 7.15) позитивний заряд центрального атома карбону в дифенілкарбодііміді найбільший (0.846), у той час як у *трет*-бутилфенілкарбодііміді він істотно менший (0.805), у дициклогексилкарбодііміді – найменший (0.783). Те ж можна сказати про хімічні жорсткості молекул: найбільша величина (η 6.45) характерна для дифенілкарбодііміду, менша (η 6.12) – для *трет*-бутилфенілкарбодііміду і найменша (η 5.73) – для дициклогексилкарбодііміду.



У дифенілкарбодііміді на електрофільність молекули впливає електроноакцепторна дія фенільних замісників. Отже, висока електрофільність дифенілкарбодііміду дозволяє не тільки швидко реагувати з молекулою карбену, але й також вступати у взаємодію з цвіттерійною сполукою (типу **3.27**) утворюючи в підсумку спіро-продукт **3.28**. Електрофільність *трет*-бутилфенілкарбодііміду менша, тому в реакцію з карбеном вступає тільки одна молекула карбодііміду. Електрофільність дициклогексилкарбодііміду найменша, внаслідок чого реакції з карбеном не спостерігається навіть у жорстких умовах (при 100°C).

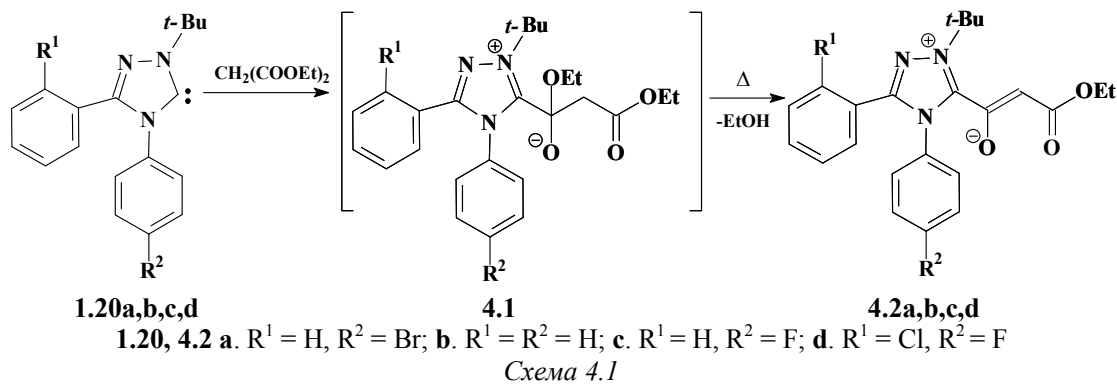
4. Реакції утворення цвіттерійонних і йонних сполук

Внаслідок основних і нуклеофільних властивостей стабільні карбени гетероциклічного ряду здатні утворювати з електрофілами поляризовані продукти (цвіттерійонні або йонні), внаслідок переміщення електронної густини в електрофільну частину молекули або відщеплення карбеном кислих протонів.

4.1 Реакції з естерами

Взаємодія з малоновим естером. При наявності в молекулі естеру α -протонів можна було б очікувати проходження реакції вклинення карбену в C-H-св'язок субстрату. Однак виявлено, що стабільні карбени **1.20a,b,c,d** реагують з естерною функцією маленового естеру з утворенням гетероциклічних цвіттерійонних сполук **4.2** [75] (схема 4.1). Реакції сприяє видалення спирту, що утворюється під час реакції, потоком азоту.

Передбачається, що спочатку карбен нуклеофільно атакує карбонільну групу естеру з утворенням цвіттерійонного інтермедіату **4.1**, який стабілізується шляхом відщеплення молекули спирту й утворення аніонкон'югованого цвіттерійонного продукту реакції **4.2**.



Знайдена реакція є першою карбеновою версією реакції Кляйзена (приводить до конденсації двох карбонвмісних сполук за участю естерної групи). Як у традиційній реакції Кляйзена, карбен можна розглядати як аналог аніонної метиленової компоненти, що утворюється шляхом депротонування відповідної азолієвої солі.

Взаємодія з метилбензоатом і діетилоксалатом (деестерифікація). Два основних типи перетворень гетероароматичних карбенів (вклинення й окислення) спостерігаються тільки за наявності в молекулі естеру α -протонів. У відсутності α -протонів естери реагують інакше. Так, при нагріванні карбену **1.20b** з метилбензоатом відбувається депротонування метильної групи естеру з утворенням бензоату триазолію **4.3** і виділенням етилену (схема 4.2).

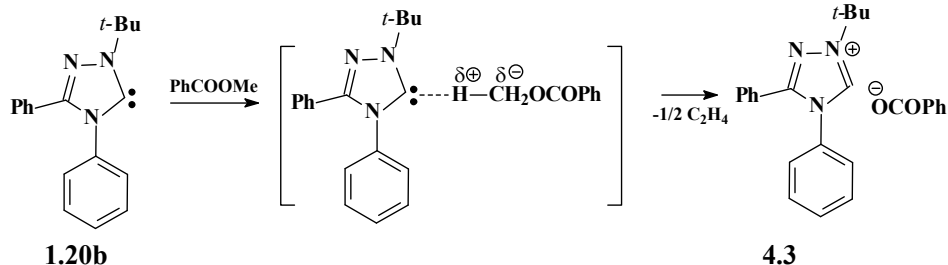
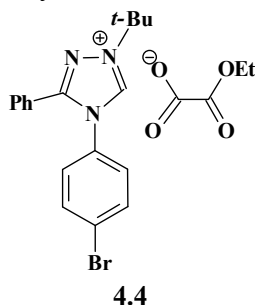
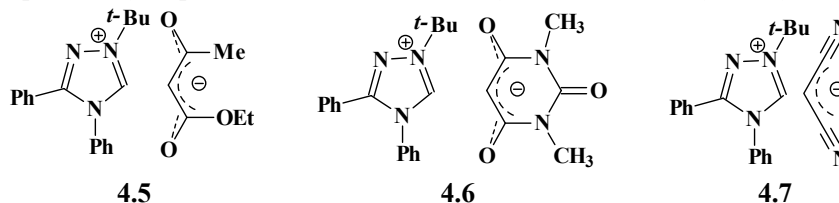


Схема 4.2

Надзвичайно швидко (протягом декількох хвилин при кімнатній температурі) спостерігається аналогічне утворення солі **4.4** у реакції карбену **1.20a** з діетилоксалатом.



Взаємодія з ацетооцтовим естером, 1,3-диметилбарбітуровою кислотою і малонітрилом [75]. Реакція карбену **1.20b** з ацетооцтовим естером (pK_a 11), 1,3-диметилбарбітуровою кислотою (pK_a 4.68) і малонітрилом (pK_a 11 – 12) також приводить до утворення органічних солей **4.5–4.7** в результаті депротонування карбеном субстратів. Сіль **4.7** виділяється у вигляді сольвату **3** толуеном.



Таким чином, всупереч даним про взаємодію димерів дитіоліліденів з малонітрилом [76], синглетні нуклеофільні карбени типу **1.20** здатні депротонувати зазначені вище субстрати з утворенням солей **4.5–4.7**.

Виходячи з маршрутів описаних перетворень, можна зробити попередні висновки, за допомогою яких можна прогнозувати продукти реакції карбенів з С-Н кислотами: при реакції 1,2,4-триазол-5-іліденів з С-Н кислотами, для яких pK_a менше 12 (наприклад, 1,3-диметилбарбітурова кислота (pK_a 4.68), малонітрил (pK_a 9), ацетооцтовий естер (pK_a 11)) утворюються відповідні солі; малоновий естер (pK_a 12–13) у реакціях з карбенами також здатний давати відповідні солі, які при нагріванні перегруповуються за участю естерної групи й ведуть до цвіттерйонних сполук; з ацетонітрилом (pK_a 25) відбувається вклинення карбену у С-Н зв'язок субстрату.

4.2 Утворення цвіттерйонних сполук у реакціях карбенів з кратними зв'язками й циклічними естерами

З огляду на можливості одержання нових типів гетероциклічних цвіттерйонних сполук цікавими є результати вивчення реакцій карбенів зі сполуками, що містять активовані кратні зв'язки та циклічні естерні групи.

В результаті реакції карбену **1.20a** з бензиліденмалонітрилом виділена цвіттерйонна сполука **4.8** (схема 4.3).

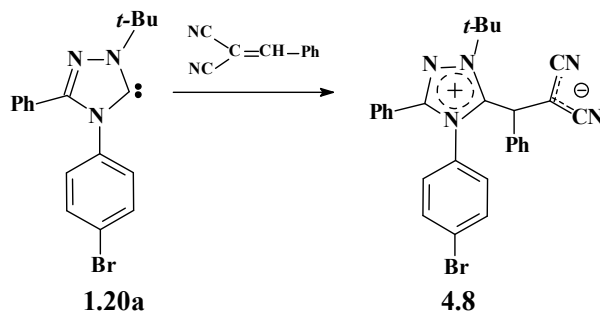


Схема 4.3

Реакція карбенів **1.20a,h** з пропансульфоном проходить через стадію розкриття пропансульфонового циклу з утворенням цвіттерійонних сполук **4.9a,b** (схема 4.4).

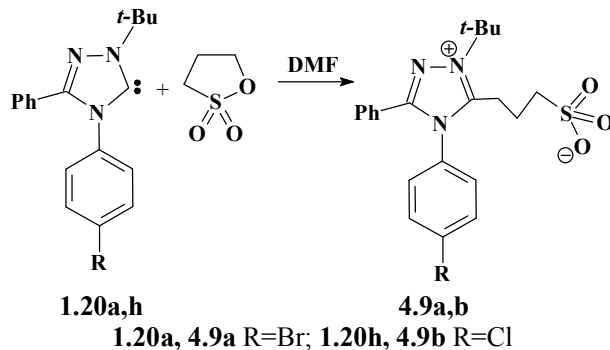


Схема 4.4

Отже, в роботі розглянуто основні типи перетворень карбенів: автотрансформації – від найпростіших міграцій протонів до міграцій груп і складних перебудов структури молекули. ТанDEMна автотрансформація гетероциклічних карбенів ряду 1,2,4-триазолу веде до утворення амідинотриазолів. Реакції зі сполуками, що містять рухомий протон часто ведуть до вклинення карбену в O-H, N-H, S-H чи C-H зв'язки молекули субстрату, зі сполуками, які містять кратні зв'язки (ацетиленами, азидами, карбодіімідами) – до нових гетероциклічних сполук. Одержання цвіттерійонних і йонних сполук представлено на прикладах реакцій з естерами, серед них – перша карбенова версія реакції Кляйзена (взаємодія карбенів з малоновим естером), перетворення з циклічними естерами та ариліденмалононітрилом.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто основні напрямки перетворень карбенів, серед них автотрансформації, які включають міграції в карбенах, розпад їх молекул, танDEMне автоперетворення стабільних карбенів. Акцентовано увагу реакціям вклинення карбенів в O-H, N-H, S-H чи C-H зв'язки, перетворенням зі сполуками, що містять кратні зв'язки (ацетиленами, азидами, карбодіімідами). Обговорюються реакції, що ведуть до цвіттерійонних і йонних сполук (з естерами, ариліденмалононітрилами).

РЕЗЮМЕ

Рассмотрены основные направления превращений карбенов, среди них автотрансформации, которые включают миграции в карбенах, распад их молекул, танDEMное автопревращение стабильных карбенов. Акцентируется внимание реакциям внедрения в O-H, N-H, S-H или C-H связи, превращениям с соединениями, содержащими кратные связи (ацетиленами, азидами, карбодиимидами). Обсуждаются реакции, ведущие к цвиттерионным и ионным соединениям (со сложными эфирами, арилиденмалононитрилами).

SUMMARY

Basic directions of transformations of carbenes are considered in the article. Among them, there are the reactions of autotransformation, which include migrations in carbenes, decomposition of their molecules, tandem autotransformation of stable carbenes. Attention focused also on the insertions into O-H, N-H, S-H or C-H bonds, reactions with the compounds containing multiple bonds (acetylenes, azides and carbodiimides). The objects of the discussion are also the reactions leading to the zwitterionic and ionic compounds (with esters and arilidenmalononitriles).

ЛІТЕРАТУРА

1. Швайка О.П. Гетероароматические карбены / О. П. Швайка, Н. И. Коротких, А. Ф. Асланов // Химия гетероцикл. соед. – 1992. – № 9. – С. 1155–1170.
2. Igau A. Analogous alpha, alpha'-bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable lambda 3-phosphino carbene-lambda 5-phosphaacetylene / A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – V. 110, N. 19. – P. 6463–6466.
3. Gregory R. Spontaneous Formation of Stable Phosphino(silyl)-carbenes from Unstable Diazo Compounds / R. Gregory, G.R. Gillette, A. Baceiredo [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1990. – V. 102, N. 12. – P. 1486–1431.
4. Arduengo A. J. A stable crystalline carbene / A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113, N. 1. – P. 361–363.
5. Herrmann W. A. N-Heterocyclic Carbenes / W. A. Herrmann, K. Kocher // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1997. – V. 36. – P. 2162–2187.
6. Bourissou D. Stable carbenes / D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand // Chem. Rev. – 2000. – V. 100, N. 1. – P. 39–91.
7. Regitz M. Stable Carbenes – Illusion or Reality? / M. Regitz // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1991. – V. 30. – P. 674–676.
8. Regitz M. Nucleophilic Carbenes: An Incredible Renaissance / M. Regitz // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1996. – V. 35, N. 7. – P. 725–728.

9. Liu M.T. H. Laser Flash Photolysis Studies: 1,2-Hydrogen Migration to a Carbene / M. T. H. Liu // *Accounts of Chem. Research.* – 1994. – V. 27, N. 10. – P. 287–294.
10. Коротких М. І. Нові підходи до синтезу стабільних гетероароматичних карбенів / М. І. Коротких, Г. Ф. Раснко, О. П. Швайка // *Доп. НАН України.* – 2000. – № 2. – С. 135–140.
11. Preparation, structure, and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene / D. Enders, [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34, N. 9. – P. 1021–1023.
12. Korotkikh N.I. Aromatic carbenes of benzimidazole and 1,2,4-triazole series and their transformations with electrophilic agents / N. I. Korotkikh, G. F. Rayenko, O. P. Shvaika // *Report at the 17-th Congress of Heterocyclic Chemistry, (Vienna, 1999).* – Vienna, 1999. – PO-383.
13. Nickon A. New perspectives on carbene rearrangements: migratory aptitudes, bystander assistance, and geminal efficiency / A. Nickon // *Acc. Chem. Res.* – 1993. – V. 26. – P. 84–89.
14. Hoffmann R. The electronic structure of methylenes / R. Hoffmann, J. D. Zeiss, G. W. Van Dine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90, N. 6. – P. 1485–1499.
15. Storer J.W. Origin of anomalous kinetic parameters in carbene 1,2-shifts by direct dynamics / J. W. Storer, K. N. Hook // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, N. 22. – P. 10426, 10427.
16. Sander W. Carbenes in matrixes: spectroscopy, structure, and reactivity / W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93, N. 4. – P. 1583–1621.
17. Jackson J. E. *Advances in Carbene Chemistry* / J. E. Jackson, M. S. Platz // Brinker, U. Ed. JAI: Greenwich, CT. – 1994. – V. 1. – P. 145.
18. Bonneau R. Rearrangement of Alkylchlorocarbenes: 1,2-H Shift in Free Carbene, Carbene–Olefin Complex, and Excited States of Carbene Precursors / R. Bonneau, M. T. H. Liu, K. C. Kim [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, N. 16. – P. 3829–3837.
19. Keating A. E. Origins of Stereoselective Carbene 1,2-Shifts and Cycloadditions of 1,2-Dichloroethylidene: A Theoretical Model Based on CBS-Q and B3LYP Calculations / A. E. Keating, M. A. Garcia-Garibay, K. N. Houk // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 10805–10809.
20. Heinemann C. Ab initio study on the stability of diaminocarbenes / C. Heinemann, W. Thiel // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 217. – P. 11–16.
21. McGibbon G.A. Imidazol-2-ylidene: Generation of a Missing Carbene and Its Dication by Neutralization–Reionization and Charge-Stripping Mass Spectrometry / G. A. McGibbon, C. Heinemann, D. J. Lavorato [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – V. 36. – P. 1478–1481.
22. Maier G. 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden / G. Maier, J. Endres, H. P. Reisenauer // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – V. 36. – P. 1709–1712.
23. Sole S. Apparent 1,2-Silyl Migrations in Aromatic Carbenes Occur by Intermolecular Silyl Exchanges / S. Sole, H. Gornitzka, O. Guerret [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120, N. 35. – P. 9100, 9101.
24. Denk M. K. Synthesis and reactivity of subvalent compounds. Part 10. Fast deuterium labeling and the basicity of stable diamino carbenes (imidazole-2-ylidenes) / M. K. Denk, J. M. Rodezno // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – V. 608. – P. 122–125.
25. Holm R.H. A thermodynamic scale for oxygen atom transfer reactions / R. H. Holm, J. P. Donahue // *Polyhedron.* – 1993. – V. 12, N. 6. – P. 571–589.
26. Oda R. Oxidation of carbenes by dimethyl sulfoxide / R. Oda, M. Mieno, Y. Hayashi // *Tetrahedron Lett.* – 1967. – V. 8, N. 25. – P. 2363–2365.
27. Denk M. K. Synthesis and reactivity of subvalent compounds. Part 10. Fast deuterium labeling and the basicity of stable diamino carbenes (imidazole-2-ylidenes) / M. K. Denk, J. M. Rodezno // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 617–618. – P. 737–740.
28. Pelegri A.S. Unexpected Ring Expansion of an Enantiopure Imidazoline Carbene Ligand / A. S. Pelegri, M. R. J. Elsegood, V. McKee [et al.] // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8, N. 14. – P. 3049–3051.
29. Boëhler C. Synthesis of a transient tropyliene substituted N-heterocyclic carbene (tropNHC): rearrangement and formation of its gold complex / C. Boëhler, D. Stein, N. Donati [et al.] // *New J. Chem.* – 2002. – V. 262. – P. 1291–1295.
30. Loncke P.G. Mechanisms of Intramolecular Rearrangements of Cyclic Siloxycarbenes / P. G. Loncke, G. H. Peslherbe // *J. Phys. Chem.* – 2004. – V. 108, N. 21. – P. 4694–4706.
31. Ahn D.-S. Solvent-mediated tautomerization of purine: single to quadruple proton transfer / D.-S. Ahn, S. Lee, B. Kim // *Chem. Phys. Lett.* – V. 390, N. 4-6. – P. 384–388.
32. Preparation, structure, and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene / D. Enders [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34, N. 9. – P. 1021–1023.
33. Synthesis of 1,2,4-Triazol-5-ylidenes and Their Interaction with Acetonitrile and Chalcogens / N. I. Korotkikh, [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68, N. 14. – P. 5762–5765.
34. Общая органическая химия / под ред. Д.Бартона и В.Д.Оллиса. – М.: Химия, 1985. – 460 с.
35. Tandem transformation of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles / N. I. Korotkikh, N. V. Glinyanaya, A. H. Cowley [et al.] // *ARKIVOC* – 2007 – V. 16. – P. 156–172. Режим доступа до журн.: <http://www.arkat-usa.org/arkivoc-journal/browse-arkivoc/2007/16>.
36. Глиняная Н. В. Синтез и превращения стабильных карбенов ряда 1,2,4-триазола: дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.03 / Глиняная Наталия Валериевна. – Донецк, 2011. – 155 с.
37. Arduengo A. J. An Air Stable Carbene and Mixed Carbene “Dimers” / A. J. Arduengo // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 12742–12749.

38. Schönherr H. J. Chemie nucleophiler Carbene, XX HX-Abspaltung aus 1,3-Diphenyl-imidazoliumsalzen. Quecksilbersalz-Carben-Komplexe / H. J. Schönherr, H. W. Wanzlik // Chem. Ber. – 1970. – V. 103, N. 4. – P. 1037–1046.
39. Wanzlik H. W. Chemie nucleophiler Carbene, VII. Reaktion des Bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)] mit 9-Diazo-fluoren und Schwefel / H. W. Wanzlik, B. König // Chem. Ber. – 1964. – V. 97, N. 12. – P. 3513–3516.
40. Buza D. Reactions of 1,3-benzodithiolium perchlorate with water in absence of base / D. Buza, S. Szymanski // Roczn. Chem. – 1971. – 45, N. 3. – P. 501, 502.
41. Vorsanger H. Études en series benzothiazolique: action des bases sur les sels de méthyl-3 de diméthyl-2,3 benzothiazolium en solutions aqueuses / H. Vorsanger // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1964. – N. 12. – P. 3118–3121.
42. Smith C. W. Assignment of Amide Structures to the Supposed 2,3-Dihydro-2-benzimidazolols and their Acylation Products / C. W. Smith, R. S. Rasmussen, S. A. Ballard // J. Amer. Chem. Soc. – 1949. – V. 71, N. 3. – P. 1082–1087.
43. Константинченко А. А. Образование продуктов диспропорционирования из псевдооснований бензимидазольного ряда. Первый случай диспропорционирования псевдооснования в отсутствие щелочи / А. А. Константинченко, А. С. Морковник, А. Ф. Пожарский [и др.] // Химия гетероцикл. соед. – 1985. – Т. 12. – С. 1694, 1695.
44. Коротких Н. И. 2Н-азолины в синтезе гетероароматических карбенов / Н. И. Коротких, Г. Ф. Раенко, О. П. Швайка // сб. тр. Участников 6-й. Междунар. конф. «Химия карбенов и родственных интермедиатов» (С-Петербург, 25-29 мая 1998 г.). – С-Петербург, 1998. – С. 81.
45. Stable Heteroaromatic Carbenes of the Benzimidazole and 1,2,4-Triazole Series / N. I. Korotkikh, O. P. Shvaika, G. F. Rayenko [et al.] // ARKIVOC. – 2005. – V. 8. – P. 10–46. – Режим доступа к журн. : <http://www.arkat-usa.org/arkivoc-journal/browse-arkivoc/2005/8/>.
46. Hamlyn R. J. Carbon-carbon bond formation via thermal intermolecular hydrogen atom transfer: two serendipitous heterocyclic examples / R. J. Hamlyn, R. H. Jones, C. A. Ramsden // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 2000. – V. 1. – P. 1811–1813.
47. Fischer O. Ueber Benzimidazole / O. Fischer, A. Rigaud // Berichte. – 1901. – V. 34, N. 3. – P. 4202–4209.
48. Buza D. Reaction of 1,3-dithiolium carbenes in situ with N-H acid compounds / D. Buza, W. Gradowska // Polish J. Chem. – 1980. – V. 54, N. 1. – P. 145–147.
49. Takamizawa A. Studies on pyrimidine derivatives and related compounds. LI. Reaction of thiamine with amines / A. Takamizawa, K. Hirai, Y. Hamashiina // Tetrahedron Lett. – 1967. – V. 8, N. 50. – P. 5077–5080.
50. Hocker J. Parabansäure-Derivate Ein Beitrag zur Chemie der nucleophilen Carbene / J. Hocker, R. Merten // Lieb. Ann. Chem. – 1971. – V. 751, N. 1. – P. 145–154.
51. Preparation, structure, and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene / D. Enders [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 1995. – V. 34, N. 9. – P. 1021–1023.
52. Schonberg A. Über die Dichromylene und die Valenz-Tautomerie ungesättigter Systeme Alexander Schönberg / A. Schonberg, S. Nickel // Ber. – 1931. – V. 64, N. 8. – P. 2323–2327.
53. Стабільні карбени. Введення в зв'язки C-H і реакції со складноєфірної функцією. Нові розщеплення і термічне перетворення 1,2,4-триазол-5-іліденов / Н. И. Коротких, Г. Ф. Раенко, А. В. Киселев [и др.] // «Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений» под. ред. В.Г.Карцева. – М.: МБФНП (ICSPF) – 2006. – Т. 1. – С. 323–326.
54. Davies J. R. Control of Competing N-H Insertion and Wolff Rearrangement in Dirhodium(II)-Catalyzed Reactions of 3-Indolyl Diazoketoesters. Synthesis of a Potential Precursor to the Marine 5-(3-Indolyl)oxazole Martefragin A / J. R. Davies, P. D. Kane, C. J. Moody [et al.] // J. Org. Chem. – 2005. V. 70. – P. 5840–5851.
55. Movassaghi M. N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Amidation of Unactivated Esters with Amino Alcohols / M. Movassaghi, M. A. Schmidt // Org. Lett. – 2005. – V. 7, N. 12. – P. 2453–2456.
56. On the Interaction between N-Heterocyclic Carbenes and Organic Acids: Structural Authentication of the First N-H...C Hydrogen Bond and Remarkably Short C-H...O Interactions / J. A. Cowan [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – V. 41, N. 8. – P. 1432–1434.
57. Коротких, М. И. Включення гетероароматичних карбенів в C-H зв'язок ацетонітрилу / М. И. Коротких, Г. Ф. Раенко, Т. М. Пехтерева [та ін.] // Доп. НАН України. – 1998. – Т. 6. – С. 149–152.
58. Synthesis of 1,2,4-Triazol-5-ylidenes and Their Interaction with Acetonitrile and Chalcogens / N. I. Korotkikh [et al.] // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68, N. 14. – P. 5762–5765.
59. Стабільні карбени. Синтез і властивості бензимидазол-2-іліденов / Н. И. Коротких, [и др.] // Журн. орг. химии. – 2006. – Т. 43, № 12. – С. 1833–1843.
60. Arduengo A. J. C-H Insertion Reactions of Nucleophilic Carbenes / A. J. Arduengo // Helv. Chim. Acta. – 1999. – V. 82. – P. 2348–2364.
61. Balli H. Azidiniumsalze. 22. Mitteilung. über 3-äthyl-2-tetrazo-6-X-benzo[d]thiazoline und ihre Reaktivität: Ein Beitrag zur Chemie nucleophiler Carbene / H. Balli, H. Gruner, R. Maul [et al.] // Helv. Chim. Acta. – 1981. – V. 64, N. 3. – P. 648–656.
62. Jones W. M. Attempts to generate diphenylcyclopropenylidene. / W. M. Jones, M. E. Stowe, S. E. E. Well [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, N. 7. – P. 1849–1859.
63. Chemical Reactions of the Stable Carbene 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene / D. Enders [et al.] // Lieb. Ann. Chem. – 1996. – N. 12. – P. 2019–2028.
64. Hocker J. Reactions of Electron-Rich Olefins with Proton-Active Compounds / J. Hocker, R. Merten // Angew. Chem. Int. Ed. – 1972. – V. 11, N. 84. – P. 964–973.
65. Balli H. Azidiniumsalze. 18. Mitteilung [1]. Azidiniumsalze und Triazatrimethincyanine substituierter Thiazole / H. Balli, R. Low // Helv. Chim. Acta. – 1976. – V. 59, N. 1. – P. 155–164.

66. Durr H. Hetero-xanthenylidene. - Semiempirische rechnungen und reaktionen / H. Durr, S. Frolich, M. Kausch // Tetrahedron Lett. – 1977. – V. 18, N. 21. – P. 1767–1770.
67. Quast H. Heterocyclische Ylide, II Ylide durch Decarboxylierung von N-Methyl-carbonsäurebetainen des Pyridins, Chinolins und Isochinolins / H. Quast, E. Schmitt // Lieb. Ann. Chem. – 1970. – V. 732, N. 1. – P. 43–63.
68. Schelz D. Azidiniumsalze. 8. Mitteilung [1]. Darstellung und Eigenschaften substituierter Chinolintriazol-trimethincyanine / D. Schelz, H. Balli // Helv. Chim. Acta. – 1970. – V. 53, N. 7. – P. 1913–1917.
69. Khramov D. M. Triazene formation via reaction of imidazol-2-ylidenes with azides / D. M. Khramov, C. W. Bielawski // Chem. Commun. – 2005. – P. 4958–4960.
70. Khramov D. M. Donor-Acceptor Triazenes: Synthesis, Characterization and Study of Their Electronic and Thermal Properties / D. M. Khramov, C. W. Bielawski // J. Org. Chem. – 2007. – V. 72. – P. 9407–9417.
71. Nitrogen-Rich Mesoionic Compounds from 1,3-Diaryl-5-chlorotetrazolium Salts and Nitrogen Nucleophiles 2 Synthesis and Properties of 1,3-Diaryl-5-azidotetrazolium Salts / S. Araki [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 1998. – N. 1. – P. 121–127.
72. Киселёв А. В. Синтез гетероароматических бискарбенов ряда 1,2,4-триазола и новые пути получения карбеновых комплексов переходных металлов: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Киселёв Артём Викторович. – Донецк, 2007. – 156 с.
73. Preparation and Application of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, A Stable Carbene / D. Enders, K. Breuer, U. Kallfass [et al.] // Synthesis. – 2003. – V. 8. – P. 1292–1295.
74. Kuhn N. Synthesis and Properties of 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-carboxylate. A Stable Carbene Adduct of Carbon Dioxide / N. Kuhn, M. Steimann, G. Z. Weyers // Naturforsch. – 1999. – V. 54b, N. 4. – P. 427–433.
75. Reaction of 1-tert-Butyl-3,4-Diphenyl-1,2,4-Triazol-5-ylidenes with a Malonic Ester / N. I. Korotkikh, A. H. Cowley, J. A. Moore [et al.] // Org. and Biomol. Chem. – 2008 – V. 1. – P. 195–199.
76. Pazdro M. Badania ukladu 1,3-dithiolu. Reakcje karbenu 4,5-dwufenyl-1,3-dithiolowego ze zwiaskami C-H kwasowymi / M. Pazdro, W. Polaczkowa // Roczn. Chem. – 1971. – V. 54. – P. 1487–1494.

Поступило до редакції 27.06.2012 р.

М. К. Братенко, Н. В. Панасенко, М. В. Вовк*
Буковинський державний медичний університет, м. Чернівці
*** Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ**

УДК 547.771+547.789.3

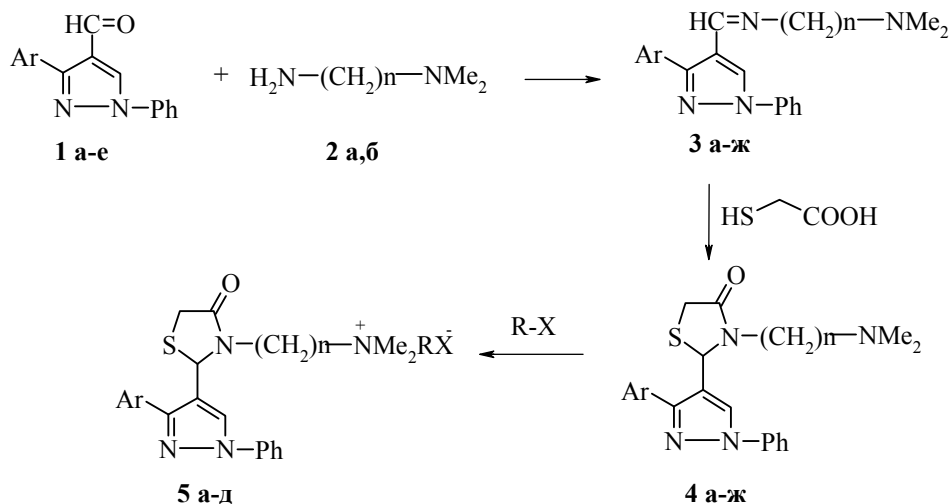
СИНТЕЗ 3-[(ДИМЕТИЛАМІНО)АЛКІЛ]-2-(4-ПІРАЗОЛІЛ)-1,3-ТІАЗОЛІДИН-4-ОНІВ ТА ЇХ СОЛЕЙ

Функціональні похідні піразолу є перспективними об'єктами для пошуку структур з вираженими біологічними властивостями [1]. В останній час увагу дослідників привертають бігетероциклічні системи із піразольного та тіазольного циклів, безпосередньо зв'язаних між собою [2] або розділених азиновим фрагментом [3], які виявляють виражену бактерицидну активність. Нещодавно [4] тестування серії похідних 4-тіазолідинопіразолу показало їх високу протизапальну та протимікробну дію. Варто зазначити, що такий результат значною мірою обумовлений синергічним фармакологічним ефектом піразольного та тіазолідинового фрагментів. З врахуванням того, що суттєва роль в прояві такого роду активностей залежить від структури тіазолідинового циклу [5-7], видавалось доцільним здійснити синтез нових піразоліл-1,3-тіазолідинів, функціоналізованих в положенні 3 замісниками основної природи, схильними до ефективного зв'язування із відповідними біомішенями.

Власне таким вимогам відповідають (4-піразоліл)-1,3-тіазолідин-4-они з 3-діалкіламінозамісниками, базовими об'єктами для одержання яких є препаративно доступні [8] 3-арил-1-феніл-4-формілпіразоли (**1 а-е**). Їх конденсацією із N,N-диметиламіноалкіламінами (**2 а,б**) в киплячому толуолі синтезовані альдіміни (**3 а-ж**) з виходами 65-81%. Структура отриманих сполук узгоджується з даними ЯМР ¹H спектрів, в яких, поряд із сигналами всіх замісників, містяться характерні синглети азометинових протонів в ділянці 8.37-8.02 м.ч.

Іміни (**3 а-ж**) гладко реагують з тіогліколевою кислотою при нагріванні в толуолі з утворенням з виходами 52-80% нових 3-[(диметиламіно)алкіл]-2-(4-піразоліл)-1,3-тіазолідин-4-онів (**4 а-ж**), склад яких підтверджується аналітичними даними та хроматомас-спектрами, а будова – спектральними характеристиками. Зокрема, в ІЧ спектрах наявні смуги поглинання групи С=О тіазолідинового циклу в ділянці 1695-1685 см⁻¹. Спектри ЯМР ¹H відзначаються синглетами протонів Н² тіазолідинового ядра в діапазоні 6.27-5.79 м.ч. Результатом діастереотопного характеру ендо- та екзоциклічних метиленових протонів є суттєве ускладнення їх спектральних картин, в яких однак, для сполук (**4 е-ж**) вдається ідентифікувати АВ систему тіазолідинових СН₂- протонів.

Диметиламіноалкільна група піразолотіазолідинів типу (4) схильна до кватернізації під дією електрофільних реагентів. На прикладах взаємодії сполук (4 а,б,г,д,ж) із хлоридною кислотою та йодистим метилом продемонстровано їх перетворення в четвертинні амонійні солі (5 а-д), структура яких підтверджується спектральними характеристиками.



1: Ar=Ph (**а**), 2-ClC₆H₄ (**б**), 3-ClC₆H₄ (**в**), 4-MeC₆H₄ (**г**), 4-MeOC₆H₄ (**д**); **2:** n=2 (**а**), 3 (**б**); **3,4:** n=2, Ar=Ph (**а**), 2-ClC₆H₄ (**б**), 3-ClC₆H₄ (**в**), 4-MeOC₆H₄ (**г**), 3,4-(MeO)₂C₆H₃ (**д**); n=3, Ar=Ph (**е**), 4-MeC₆H₄ (**е**), 4-MeOC₆H₄ (**ж**); **5:** n=2, R=H, X=Cl, Ar=Ph (**а**), 4-MeOC₆H₄ (**б**), 3,4-(MeO)₂C₆H₃ (**в**); R=Me, X=I, Ar=2-ClC₆H₄ (**г**); n=3, R=Me, X=I, Ar=4-MeOC₆H₄ (**д**).

Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук записані в таблетках з КВг на приладі UR-20. Спектри ЯМР ¹H та ¹³C виміряні в ДМСО-d₆ на приладі Bruker Avance DRX-500 (500 МГц), внутрішній стандарт – ТМС. Хроматомас-спектри отримані на приладі Aligent 1100/DAD/HSD/VL 119562.

N¹-[(3-Арил-1-феніл-1Н-піразол-4-іл)метиле́н]-N²,N²-диметилетан-1,2-діаміни (3 а-д) та N¹,N¹-диметил-N³-[(3-арил-1-феніл-1Н-піразол-4-іл)метиле́н]пропан-1,3-діаміни (3 е-ж)

Суміш 10 ммоль альдегіду (1 а-д) та аміну (2 а,б) в 20 мл толуолу кип'ятили в реакторі, обладнаному насадкою Діна-Старка, впродовж 1 год. Розчинник випарювали до половини об'єму, до залишку додавали 2 мл гексану і залишали при 0-4°C на добу. Твердий осад відфільтровували, промивали 20 мл гексану і сушили на повітрі.

N¹-[(1,3-Дифеніл-1Н-піразол-4-іл)метиле́н]-N²,N²-диметилетан-1,2-діамін (3 а)

Вихід 73%, Т.топл. 68-69°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.19 с (6H, 2CH₃), 2.42 т (2H, CH₂, J 6.4 Гц), 3.61 т (2H, CH₂, J 6.4 Гц), 7.35-7.58 м (6H_{аром}), 7.78 д (2H_{аром}, J 7.2 Гц), 7.99 д (2H_{аром}, J 7.4 Гц), 8.37 с (1H, CH=), 8.94 с (1H, H⁵). Знайдено, %: С 75.23; Н 6.98; N 17.77. C₂₀H₂₂N₄. Обчислено, %: С 75.44; Н 6.96; N 17.59.

N¹-{[3-(2-Хлорфеніл)-1-феніл-1Н-піразол-4-іл]метиле́н}-N²,N²-диметилетан-1,2-діамін (3 б)

Вихід 68%, Т.топл. 73-74°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.23 с (6H, 2CH₃), 2.39 т (2H, CH₂, J 6.4 Гц), 3.70 т (2H, CH₂, J 6.4 Гц), 7.37-7.61 м (7H_{аром}), 7.95 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 8.02 с (1H, CH=), 8.96 с (1H, H⁵). Знайдено, %: С 68.27; Н 5.89; N 15.75. C₂₀H₂₁ClN₄. Обчислено, %: С 68.08; Н 6.00; N 15.88.

N¹-{[3-(3-Хлорфеніл)-1-феніл-1Н-піразол-4-іл]метиле́н}-N²,N²-диметилетан-1,2-діамін (3 в)

Вихід 76%, Т.топл. 81-82°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.16 с (6H, 2CH₃), 2.45 т (2H, CH₂, J 6.2 Гц), 3.63 т (2H, CH₂, J 6.4 Гц), 7.18-7.38 м (5H_{аром}), 7.90 т (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.64 м (3H_{аром}), 8.22 с (1H, CH=), 8.79 с (1H, H⁵). Знайдено, %: С 67.94; Н 5.97; N 16.06. C₂₀H₂₁ClN₄. Обчислено, %: С 68.08; Н 6.00; N 15.88.

N¹-{[3-(4-Метоксифеніл)-1-феніл-1Н-піразол-4-іл]метиле́н}-N²,N²-диметилетан-1,2-діамін (3 г)

Вихід 64%, Т.топл. 63-64°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.12 с (6H, 2CH₃), 2.39 т (2H, CH₂, J 6.0 Гц), 3.59 т (2H, CH₂, J 6.0 Гц), 7.03 д (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.39 т (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.52 т (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.75 д (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.93 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 8.25 с (1H, CH=N), 8.83 с (1H, H⁵). Знайдено, %: С 72.51; Н 7.02; N 15.89. C₂₁H₂₄N₄O. Обчислено, %: С 72.39; Н 6.94; N 16.08.

N¹-{[3-(3,4-Диметоксифеніл)-1-феніл-1Н-піразол-4-іл]метиле́н}-N²,N²-диметилетан-1,2-діамін (3 д)

Вихід 81%, Т.топл. 77-78°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.19 с (6H, 2CH₃), 2.35 т (2H, CH₂, J 6.2 Гц), 3.54 т (2H, CH₂, J 6.0 Гц), 3.72 с (3H, CH₃O), 3.79 с (3H, CH₃O), 7.07-7.50 м (6H_{аром}), 7.90 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 8.29

c (1H, CH=N), 8.87 c (1H, H⁵). Знайдено, %: C 69.65; H 6.81; N 15.01. C₂₂H₂₆N₄O₂. Обчислено, %: C 69.82; H 6.92; N 14.80.

N¹,N¹-Диметил-N³[1,3-(3,4-дифеніл-1H-піразол-4-іл)метилен]пропан-1,3-діамін (3 е)

Вихід 70%, Т.топл. 56-57°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.71 м (2H, CH₂), 2.12 c (6H, 2CH₃), 2.26 т (2H, CH₂, J 5.8 Гц), 3.53 т (2H, CH₂, J 5.8 Гц), 7.35-7.50 м (6H_{аром}), 7.76 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 8.00 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 8.36 c (1H, CH=N), 8.94 c (1H, H⁵). Знайдено, %: C 75.01; H 7.18; N 17.01. C₂₁H₂₄N₄. Обчислено, %: C 75.87; H 7.28; N 16.85.

N¹,N¹-Диметил-N³{[3-(4-метилфеніл)-1-феніл-1H-піразол-4-іл]метилен}-пропан-1,3-діамін (3 є)

Вихід 67%, Т.топл. 63-64°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.75 м (2H, CH₂), 2.16 c (6H, 2CH₃), 2.24 т (2H, CH₂, J 6.0 Гц), 2.39 c (3H, CH₃), 3.50 т (2H, CH₂, J 6.0 Гц), 7.25 д (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.39 т (1H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.48 т (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.64 д (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.83 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 8.30 c (1H, CH=N), 8.87 c (1H, H⁵). Знайдено, %: C 76.43; H 7.42; N 15.98. C₂₂H₂₆N₄. Обчислено, %: C 76.27; H 7.56; N 16.17.

N¹,N¹-Диметил-N³{[3-(4-метоксифеніл)-1-феніл-1H-піразол-4-іл]метилен}-пропан-1,3-діамін (3 ж)

Вихід 78%, Т.топл. 57-58°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.73 м (2H, CH₂), 2.12 c (6H, 2CH₃), 2.25 т (2H, CH₂, J 6.0 Гц), 3.54 т (2H, CH₂, J 6.0 Гц), 3.82 c (3H, CH₃O), 7.05 д (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.35 т (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.50 т (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.71 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 7.97 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 8.34 c (1H, CH=N), 8.82 c (1H, H⁵). Знайдено, %: C 72.64; H 7.34; N 15.64. C₂₂H₂₆N₄O. Обчислено, %: C 72.90; H 7.23; N 15.46.

3-[2-(Диметиламіно)етил]-2-(4-піразоліл)-1,3-тіазодин-4-они (4 а-д) та 3-[3-(диметиламіно)пропіл]-2-(піразол-4-іл)-1,3-тіазолідин-4-они (4е-ж)

Суміш 5 ммоль альдіміну (3а-ж) та 0.5г (5.4 ммоль) тіогліколевої кислоти в 25 мл толуолу кип'ятили 2 год, розчинник випарювали, залишок кристалізували з етанолу.

3-[2-(Диметиламіно)етил]-2-(1,3-дифеніл-1H-піразол-4-іл)-1,3-тіазолідин-4-они (4а)

Вихід 62%, Т.топл. 108-109°C. ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1690 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.92 c (6H, 2CH₃), 2.10-2.21 м (2H, CH₂), 2.79 м (1H, CH), 3.69-3.80 м (3H, CH₂+CH), 6.15 c (1H, H²тіазолідин), 7.39-7.91 м (10H_{аром}), 8.75 c (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: C 67.08; H 6.08; N 14.46. [M+1]⁺ 393. C₂₂H₂₄N₄OS. Обчислено, %: C 67.32; H 6.16; N 14.27. М 392.53

3-[2-(Диметиламіно)етил]-2-[3-(2-хлорфеніл)-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-он (4б)

Вихід 78%, Т.топл. 119-120°C. ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1690 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.87 c (6H, 2CH₃), 2.14-2.25 м (2H, CH₂), 2.83 м (1H, CH), 3.73-3.85 м (3H, CH₂+CH), 6.07 c (1H, H²тіазолідин), 7.39-7.67 м (7H_{аром}), 7.814 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 8.84 c (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: C 61.61; H 5.56; N 13.31. [M+1]⁺ 427. C₂₂H₂₃ClN₄OS. Обчислено, %: C 61.89; H 5.43; N 13.12. М 426.97.

3-[2-(Диметиламіно)етил]-2-[3-(3-хлорфеніл)-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-он (4в)

Вихід 71%, Т.топл. 126-127°C. ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1690 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.94 c (6H, 2CH₃), 2.13-2.22 м (2H, CH₂), 2.82 м (1H, CH), 3.64-3.77 м (3H, CH₂+CH), 6.12 c (1H, H²тіазолідин), 7.34-7.58 м (6H_{аром}), 7.69 c (1H_{аром}), 7.94 д (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 8.77 c (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: C 62.12; H 5.56; N 13.29. [M+1]⁺ 427. C₂₂H₂₃ClN₄OS. Обчислено, %: C 61.89; H 5.43; N 13.12. М 426.97.

3-[2-(Диметиламіно)етил]-2-[3-(4-метоксифеніл)-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-он (4г)

Вихід 52%, Т.топл. 128-129°C. ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1685 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.03 c (6H, 2CH₃), 2.18-2.3 м (2H, CH₂), 2.93 м (1H, CH), 3.60-3.73 м (3H, CH₂+CH), 6.17 c (1H, H²тіазолідин), 7.03-7.50 м (5H_{аром}), 7.64 д (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.95 д (2H_{аром}, J 7.4 Гц), 8.76 c (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: C 65.55; H 6.09; N 13.08. [M+1]⁺ 423. C₂₃H₂₆N₄O₂S. Обчислено, %: C 65.38; H 6.20; N 13.26. М 422.55.

3-[2-(Диметиламіно)етил]-2-[3-(3,4-диметоксифеніл)-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-он (4д)

Вихід 54%, Т.топл. 131-132°C. ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1685 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.99 c (6H, 2CH₃), 2.20-2.29 м (2H, CH₂), 2.90 м (1H, CH), 3.51-3.69 м (3H, CH₂+CH), 3.65 c (1H, CH₃O), 3.72 c (1H, CH₃O), 6.13 c (1H, H²тіазолідин), 7.10-7.47 м (6H_{аром}), 7.95 д (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 8.63 c (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: C 63.88; H 6.11; N 12.19. [M+1]⁺ 453. C₂₄H₂₈N₄O₃S. Обчислено, %: C 63.69; H 6.24; N 12.38. М 452.58.

3-[3-(Диметиламіно)пропіл]-2-(1,3-дифеніл-1H-піразол-4-іл)-1,3-тіазолідин-4-он (4е)

Вихід 80%, Т.топл. 105-106°C. ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1690 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.:), 1.49-1.62 м (2H, CH₂), 2.01 c (6H, 2CH₃), 2.47 м, 2.84 м (2H, CH₂), 3.60 д. д (CH₂, ¹J 8.0 Гц, ²J 4.2 Гц), 5.96 c (1H, H²тіазол), 7.29-7.57 м (6H_{аром}), 7.69 д (2H_{аром}, J 8.2 Гц), 7.84 д (2H_{аром}, J 8.4 Гц), 8.58 c (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: C 68.23; H 6.35; N 13.56. [M+1]⁺ 407. C₂₃H₂₆N₄OS. Обчислено, %: C 67.95; H 6.45; N 13.78. М 406.55.

3-[3-(Диметиламіно)пропіл]-2-[3-(4-метилфеніл)-1-феніл-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-он (4є)

Вихід 67%, Т.топл. 113-114°C. ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 1685 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.:), 1.39-1.50 м (2H, CH₂), 1.96 c (6H, 2CH₃), 2.03 м, 2.77 м (2H, CH₂), 2.36 c (3H, CH₃), 3.65 д. д (CH₂, ¹J 20.1 Гц, ²J 4.0 Гц),

6.02 с (1H, H²тіазол), 7.34-7.59 м (7H_{аром.}), 7.92 д (2H_{аром.}, J 8.0 Гц), 8.69 с (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: С 68.27; Н 6.83; N 13.51. [M+1]⁺ 421. C₂₄H₂₈N₄OS. Обчислено, %: С 68.54; Н 6.71; N 13.32. М 420.88.

3-[3-(диметиламіно)пропіл]-2-[3-(4-метоксифеніл)-1-феніл-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-он (4ж)

Вихід 58%, Т.топл. 131-132°C. ІЧ спектр, ν , см⁻¹: 1685 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 1.47-1.58 м (2H, CH₂), 2.09 с (6H, 2CH₃), 2.50 м, 2.79 м (2H, CH₂), 3.66 д. д (CH₂, ¹J 17.6 Гц, ²J 4.0 Гц), 3.84 с (3H, CH₃O), 5.91 с (1H, H²тіазолідин), 6.98 д (2H_{аром.}, J 7.2 Гц), 7.29-7.42 м (3H_{аром.}), 7.48 д (2H_{аром.}, J 7.2 Гц), 7.78 д (2H_{аром.}, J 7.6 Гц), 8.51 с (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: С 65.75; Н 6.31; N 12.61. [M+1]⁺ 437. C₂₄H₂₈N₄O₂S. Обчислено, %: С 66.03; Н 6.46; N 12.83. М 436.58.

Гідрохлориди 3-[2-(диметиламіно)етил]-2-(піразол-4-іл)-1,3-тіазолідин-4-онів (5а-в)

Суміш 1 ммоль тіазолідинону (4а,г,д) і 0.1 мл концентрованої хлоридної кислоти в 10 мл толуолу кип'ятили впродовж 4 год. Осад, який утворився при охолодженні, відфільтрували, промивали діетиловим етером і сушили.

Гідрохлорид 3-[2-(диметиламіно)етил]-2-(1,3-дифеніл-1H-піразол-4-іл)-1,3-тіазолідин-4-ону (5а)

Вихід 46%, Т.топл. 184-185°C. ІЧ спектр, ν , см⁻¹: 1690 (C=O), 3380 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 2.69 с (6H, 2CH₃), 3.12 м (3H, CH₂+CH), 3.64-3.93 м (3H, CH₂+CH), 6.27 с (1H, H²тіазолідин), 7.36-7.94 м (10H_{аром.}), 8.78 с (1H, H⁵піразол), 10.63 с (1H, NH). Знайдено, %: С 61.42; Н 5.98; N 13.28. C₂₂H₂₅ClN₄OS. Обчислено, %: С 61.60; Н 5.87; N 13.06.

Гідрохлорид 3-[2-(диметиламіно)етил]-2-[3-(4-метоксифеніл)-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-ону (5б)

Вихід 32%, Т.топл. 198-199°C. ІЧ спектр, ν , см⁻¹: 1690 (C=O), 3365 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 2.68 с (6H, 2CH₃), 3.11 м (3H, CH₂+CH), 3.69-3.93 м (6H, CH₂+CH+CH₃O), 6.26 с (1H, H²тіазолідин), 7.05-7.56 м (5H_{аром.}), 7.62 д (2H_{аром.}, J 7.8 Гц), 6.98 д (2H_{аром.}, J 7.2 Гц), 8.75 с (1H, H⁵піразол), 10.73 с (1H, NH). Знайдено, %: С 59.85; Н 6.07; N 12.40. C₂₃H₂₇ClN₄O₂S. Обчислено, %: С 60.18; Н 5.93; N 12.21.

Гідрохлорид 3-[2-(диметиламіно)етил]-2-[3-(3,4-диметоксифеніл)-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-ону (5в)

Вихід 37%, Т.топл. 113-114°C. ІЧ спектр, ν , см⁻¹: 1685 (C=O), 3350 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 2.77 м (1H, CH), 3.07 с (6H, 2CH₃), 3.25-4.01 м (11H, 2CH₂+CH+2CH₃O), 6.17 с (1H, H²тіазолідин), 7.11-7.54 м (6H_{аром.}), 7.93 д (2H_{аром.}, J 7.6 Гц), 8.63 с (1H, H⁵піразол), 10.67 с (1H, NH). Знайдено, %: С 58.67; Н 6.12; N 11.62. C₂₄H₂₉ClN₄O₃S. Обчислено, %: С 58.95; Н 5.98; N 11.46.

Йодиди 3-[(триметиламоній)алкіл]-2-(піразол-4-іл)-1,3-тіазолідин-4-онів (5г,д)

Суміш 1 ммоль тіазолідинону (5а,ж) і 0.5г (3.5ммоль) йодистого метилу в 10 мл толуолу кип'ятили 8 год. Реакційну суміш охолоджували, утворений осад відфільтровували, промивали діетиловим етером і сушили.

Йодид 3-[2-(триметиламоній)етил]-2-[3-(2-хлорофеніл)-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-ону (5г)

Вихід 43%, Т.топл. 273-274°C. ІЧ спектр, ν , см⁻¹: 1690 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 3.04 с (9H, 3CH₃), 3.15-3.99 м (6H, 3CH₂), 5.78 с (1H, H²тіазолідин), 7.36-7.63 м (7H_{аром.}), 7.90 д (2H_{аром.}, J 8.0 Гц), 8.83 с (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: С 48.79; Н 4.51; N 9.68. C₂₃H₂₆ClIN₄OS. Обчислено, %: С 48.56; Н 4.61; N 9.85.

Йодид 3-[3-(триметиламоній)пропіл]-2-[3-(4-метоксифеніл)-1-феніл-1H-піразол-4-іл]-1,3-тіазолідин-4-ону (5д)

Вихід 53%, Т.топл. 176-178°C. ІЧ спектр, ν , см⁻¹: 1695 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 3.11 с (9H, 3CH₃), 3.21-3.98 м (11H, 4CH₂+CH₃O), 5.87 с (1H, H²тіазолідин), 7.02 д (2H_{аром.}, J 7.4 Гц), 7.29-7.52 м (5H_{аром.}), 7.48 д (2H_{аром.}, J 7.4 Гц), 8.74 с (1H, H⁵піразол). Знайдено, %: С 51.64; Н 5.58; N 9.92. C₂₅H₃₁IN₄O₂S. Обчислено, %: С 51.90; Н 5.40; N 9.68.

РЕЗЮМЕ

Розроблено ефективний метод синтезу 3-[(диметиламіно)алкіл]-2-(4-піразоліл)-1,3-тіазолідин-4-онів, який ґрунтується на циклоконденсації N-[(4-піразоліл)метиле]н-N,N-диметилалкандіамінів з тіогліковою кислотою.

РЕЗЮМЕ

Разработан эффективный метод синтеза 3-[(диметиламино)алкил]-2-(4-пиразолил)-1,3-тиазолидин-4-онов, основанный на циклоконденсации N-[(4-пиразолил)метиле]н-N,N-диметилалкандиаминов с тиогликовой кислотой.

SUMMARY

The effective method of the synthesis of -[(dimethylamino)alkyl]-2-(4-pyrazolyl)-1,3-thiazolidine-4-ones based on the cyclocondensation of N-[(4-pyrazolyl)methylene]-N,N-dimethylalkanediamines with thioglycolic acid has been developed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вовк М. В. 4-Функціональнозаміщені піразоли / М. В. Вовк, М. К. Братенко, В. О. Черноус – Чернівці: Прут, 2008. – 285 с.
2. Синтез та бактерицидні властивості 2-піразолілзаміщених 1,3-тіазолідин-4-онів / М. К. Братенко, О. І. Панімарчук, В. О. Черноус [та ін.] // Фарм. журн. – 2007. – № 6. – С. 62–65.
3. Синтез та протимікробна активність несиметричних азинів 1-(2-ціанетил)-3-(гет)арил-4-формілпіразолу і 2-тіазолідин-4-ону / М. К. Братенко, В. О. Черноус, Н. П. Волошин [та ін.] // Фізiol. актив. речовини. – 1999. – Т. 2, №28. – С. 20–22.
4. Synthesis and biological evaluation of some thiazolylpyrazole derivatives as dual anti-inflammatory antimicrobial agents / A. A. Bekhit, H. T. Y. Fahmy, S. A. F. Rostom [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2010. – V.45. – P. 6027–6038.
5. Bekhit A. A. Design and Synthesis of some Substituted 1H-pyrazolyl-oxazolidines or 1H-pyrazolylthiazolidines as antiinflammatory-antimicrobiolagents / A. A. Bekhit, H. T. Y. Fahmy // Arch. Pharm. – 2003. – V. 336. – P. 111–118.
6. Synthesis antibacterial and antifungal activities of some novel Schuff bases containing 2,4-disubstituted thiazole ring / S. K. Bharti, G. Nath, R. Tilak [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2010. – V.45. – P. 651–660.
7. Synthesis of Some Novel 2-[2-(aroyl-aroxy)-methyl]-4-phenyl-1,3-thiazoles as Potent Anti-Inflammatory Agents / N. P. Rai, T. D. Verue, B. K. Manuprasad [et al.] // Chem. Biol. Drug Des. – 2010. – V.75, N. 4. – P. 400–406.
8. Братенко М. К. 4-Функціональнозаміщені 3-гетарилпіразоли. І. 3-етери-4-формілпіразоли / М. К. Братенко, І. Н. Чернюк, М. В. Вовк // Ж. орг. хімії. – 1997. – Т. 33, Вып. 9. – С. 1368–1370.

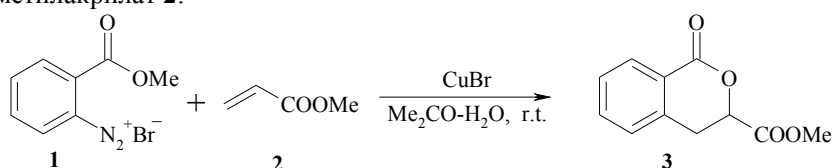
Поступило до редакції 20.06.2012 р.

В. В. Туриця, В. С. Матійчук, М. Д. Обушак
Львівський національний університет ім. Івана Франка

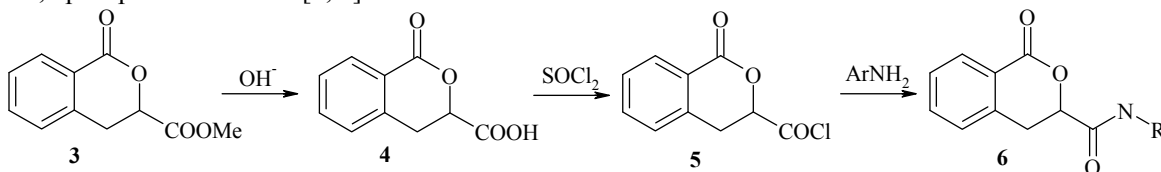
УДК 547.588.25

3,4-ДИГІДРОІЗОКУМАРИН-3-КАРБОКСАМІДИ: СИНТЕЗ ТА ПРОГНОЗ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ

Раніше [1] нами запропонований одностадійний та простий у виконанні метод синтезу похідних ізокумарину і 3,4-дигідроізокумарину, який полягає у купрокаталітичній взаємодії алкоксикарбонілбензендіазоній бромідів з ненасиченими сполуками, в результаті якої відбувається інтрамолекулярна циклізація з утворенням 3,4-дигідроізокумаринового циклу. Цим способом можна одержати метиловий естер 3,4-дигідроізокумарин-3-карбонової кислоти **3**, якщо в реакції використати діазонієву сіль **1** і метилакрилат **2**:



Відомо, що серед похідних ізокумарину та його дигідроаналогів є багато природних та біологічно активних сполук [2–4]. Зважаючи на доступність естеру **3**, його можна застосувати у молекулярному дизайні ізокумаринів. З цією метою за наведеною нижче схемою з естеру **3** одержали хлорангідрид **5**, використання якого дає змогу вводити структурний фрагмент 3,4-дигідроізокумарину у молекули сполук різних класів, наприклад, реакціями N-ацилювання. Таким способом можна одержувати бібліотеки сполук з 3,4-дигідроізокумариним фрагментом. Нами проаналізована бібліотека амідів 3,4-дигідроізокумарин-3-карбонової кислоти (близько 350 сполук) на прогнозовану біологічну активність за допомогою програми PASS [5] та на спорідненість з відомими лікарськими препаратами (лікоподібність), використовуючи, зокрема, критерії Ліпінського [6, 7].



Система PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) прогнозує за структурною формулою хімічної речовини понад 500 видів біологічної активності, що допомагає звизити межі експериментального скринінгу для виявлення сполук-лідерів [8, 9]. Ці сполуки звичайно повинні відповідати критеріям Ліпінського [6], одним з яких є достатня ліпофільність, яка характеризує здатність речовини проходити крізь біологічні мембрани і зв'язуватися з активним центром мішені. Розрахунок критеріїв Ліпінського нами проведено за допомогою інтернет-сервісу [7], який пропонує програмний пакет обробки введених структур та обчислення властивостей.

З опрацьованої бібліотеки відібрано низку амідів (**6 а–к**), які за прогнозом є перспективними для досліджень на ті види біологічної активності, що наведені у табл. 1. Зокрема, доцільним є подальше *in vitro* дослідження синтезованих сполук на противірусну (протиарбовірусну) активність, а також вивчення інгібування фактору транскрипції білків, які відповідальні за генетичну передачу інформації і мутації яких спричиняють ряд спадкових хвороб. У табл. 1 наведено лише ймовірності вияву біологічної дії (P_a). Ймовірності відсутності активності (P_i) для цих сполук невисокі і у більшості випадків не перевищують значення 0,06. Крім того, вони не мають відхилень від критеріїв Ліпінського (табл. 2).

Таблиця 1

Ймовірності вияву деяких видів біологічної активності для амідів 3-метил-3,4-дигідроізокумарин-3-карбонових кислот **6 а–к**

Номер сполуки	R	Агоніст фактора росту нервів	Інгібітор фактора транскрипції	Противірусна (арбовірусна) активність	Антагоністи СС хемокінових рецепторів	Кардіопротектор	Лікування ішемічної хвороби	Стимулятор вивільнення дофаміну
6 а	Ph	0.763	0.779	0.740				
6 б	4-MeC ₆ H ₄	0.788	0.771	0.757	0.765			
6 в	4-BuC ₆ H ₄	0.767	0.751	0.717				
6 г	4-ClC ₆ H ₄		0.739	0.746				
6 д	4-CF ₃ C ₆ H ₄	0.795	0.806		0.806			0.759
6 е	4-EtOOCCH ₂ C ₆ H ₄		0.781	0.729				
6 є	4-Me ₂ NC ₆ H ₄		0.814	0.724	0.778			
6 ж	4-Et ₂ NC ₆ H ₄	0.716	0.758	0.760				
6 з	3,4-Me ₂ C ₆ H ₄	0.748	0.780	0.744	0.749			
6 и	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₄		0.756			0.763		
6 і	3-Cl-4-CF ₃ C ₆ H ₄		0.753		0.749			
6 ї	PhCH ₂						0.758	0.709
6 к	2-MeOC ₆ H ₄ CH ₂						0.768	0.763

Таблиця 2

Значення критеріїв лікоподібності амідів 3-метил-3,4-дигідроізокумарин-3-карбонових кислот

Номер сполуки	Log P	Молекулярна полярна поверхня, Å ²	Кількість неводневих атомів	Молекулярна маса	Кількість акцепторів водневого зв'язку (атомів О та N)	Кількість донорів водневого зв'язку (групи NH та OH)	Кількість зв'язків, що обертаються	Молекулярний б'єм, Å ³
6 а	2,5	55.4	20	267.3	4	1	2	237.6
6 б	3.0	55.4	21	281.3	4	1	2	254.2
6 в	4.4	55.4	24	323.4	4	1	5	304.6
6 г	3.2	55.4	21	301.7	4	1	2	251.1
6 д	3.4	55.4	24	335.3	4	1	3	268.9
6 е	3.1	81.7	25	339.3	6	1	5	298.9
6 є	2.7	58.6	23	310.4	5	1	3	283.5
6 ж	3.4	58.6	25	338.4	5	1	5	317.1
6 з	3.4	55.4	22	295.3	4	1	2	270.7
6 и	3.8	55.4	22	336.2	4	1	2	264.7
6 і	4.05	55.4	25	369.7	4	1	3	282.4
6 ї	2.3	55.4	21	281.3	4	1	3	254.4
6 к	2.3	64.6	23	311.3	5	1	4	279.9

Експериментальна частина

Спектри ЯМР ^1H записані на приладах Varian. Розчинник та робоча частота приладу вказані при описі відповідних речовин. Мас-спектри знімали на хроматомас-спектрометрі Finnigan MAT INKOS-50. Індивідуальність сполук підтверджена методом ТШХ.

Метил 3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксилат 3 синтезували за методикою [1] з виходом 57%.

3,4-Дигідроізокумарин-3-карбонова кислота 4. Нагрівають 29.2 г (0.142 моль) естеру **3** в 60 мл спирту впродовж 3 год. із 17 г (0.426 моль) натрій гідроксиду в 25 мл води. Суміш охолоджують, підкислюють хлоридною кислотою. Осад кислоти **4** відфільтровують, перекристалізують зі спирту. Вихід 23.5 г (86%). Т пл. 143–144°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц): 3.25 (дд; 1H, CH_2), 3.47 (дд; 1H, CH_2), 5.20 (т; 1H, CH), 7.36 (д; 1H, 5-H), 7.41 (т; 1H, 6-H), 7.58 (т; 1H, 7-H), 7.94 (д; 1H, 8-H). Мас-спектр, m/z (I): 192 ($[\text{M}]^+$, 8), 147 (100), 119 (80), 91 (84). Знайдено, %: C 62.38; H 4.10. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. Обчислено, %: C 62.50; H 4.20.

Хлорангідрид 3,4-дигідроізокумарин-3-карбонової кислоти 5. Нагрівають 10 г (0.052 моль) кислоти **4**, 6.2 г (0.052 моль, 3.2 мл) тіонілхлориду в 30 мл сухого діоксану до закінчення виділення газів. Переганяють у вакуумі. $T_{\text{кип}}$ 170°C/2 мм рт.ст. В'язка рідина. Вихід 80%.

Загальна методика синтезу амідів 3-метил-3,4-дигідроізокумарин-3-карбонової кислоти 6 а–з.

Розчин 1 г (4.5 ммоль) хлорангідриду **5** в діоксані змішують з 4.5 ммоль відповідного аміну і 0.62 мл (4.5 ммоль) триетиламіну в діоксані. Витримують суміш впродовж 30 хв., змішують з 100 мл води. Осад, що утворився, відфільтровують і перекристалізують.

N-Феніл-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід 6а. Вихід 62%. Т пл. 163–164°C/EtOH. Знайдено, %: C 72.00; H 4.98; N 5.18. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Обчислено, %: C 71.90; H 4.90; N 5.24.

N-(4-Метилфеніл)-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід 6б. Вихід 70%. Т пл. 183–184°C/ EtOH. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц): δ = 2.43 (с; 3H, CH_3), 3.32–3.38 (м; 2H, CH_2), 5.14 (т; 1H, CH, J 5.6 Гц), 7.38–8.04 (м; 8H, Ar), 10.16 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 72.35; H 5.48; N 5.05. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Обчислено, %: C 72.58; H 5.37; N 4.98.

N-(4-н-Бутилфеніл)-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід 6в. Вихід 61%. Т пл. 198–199°C/EtOH. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 , 400 МГц) : δ = 0.93 (т; 1H, CH_3 , J 7.5 Гц), 1.35 (м; 2H, CH_2), 1.58 (м; 2H, CH_2), 2.54 (м; 2H, CH_2), 3.31 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.6 Гц, 3J 8.0 Гц), 3.39 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.6 Гц, 3J 6.8 Гц), 5.15 (дд; 1H, CH, J 8.0 і 6.8 Гц), 7.03 (д; 2H, Ar, J 8.2 Гц), 7.34–7.42 (м; 2H, Ar), 7.49–7.57 (м; 3H, Ar), 7.99 (д; 1H, 8-H, J 8.2 Гц), 9.88 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 74.36; H 6.42; N 4.15. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Обчислено, %: C 74.28; H 6.55; N 4.33.

N-(4-Хлорофеніл)-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід 6г. Вихід 80%. Т пл. 177–178°C/EtOH. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 , 500 МГц) : δ = 3.32 (дд; 1H, CH_2 , 2J 16.0 Гц, 3J 7.8 Гц), 3.39 (дд; 1H, CH_2 , 2J 16.0 Гц, 3J 6.2 Гц), 5.17 (дд; 1H, CH, J 7.8 і 6.2 Гц), 7.24 (д; 2H, Ar, J 8.2 Гц), 7.35–7.40 (м; 2H, Ar), 7.56 (т; 1H, Ar, J 8.1 Гц), 7.67 (д; 2H, Ar, J 8.1 Гц), 8.00 (д; 1H, 8-H, J 8.2 Гц), 10.06 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 63.80; H 3.92; N 4.46. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$. Обчислено, %: C 63.69; H 4.01; N 4.64.

N-[4-(Трифторометил)феніл]-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід 6д. Вихід 58%. Т пл. 181–182°C/EtOH. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 , 400 МГц) : δ = 3.34 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.2 Гц, 3J 8.8 Гц), 3.42 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.2 Гц, 3J 6.4 Гц), 5.20 (дд; 1H, CH, J 8.8 і 6.4 Гц), 7.35–7.42 (м; 2H, Ar), 7.52–7.58 (м; 3H, Ar), 7.85 (д; 2H, Ar, J 8.0 Гц), 7.99 (д; 1H, 8-H, J 8.0 Гц), 10.38 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 60.51; H 3.70; N 4.31. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_3$. Обчислено, %: C 60.90; H 3.61; N 4.18.

N-[4-(Етоксикарбоніл)феніл]-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід 6е. Вихід 60%. Т пл. 135–136°C/EtOH. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 , 400 МГц): δ = 1.38 (т; 3H, CH_3 , J 7.4 Гц), 3.34 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.6 Гц, 3J 8.4 Гц), 3.42 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.6 Гц, 3J 7.2 Гц), 4.28 (к; 2H, OCH_2 , J 7.4 Гц), 5.18 (дд; 1H, CH, J 8.4 і 7.2 Гц), 7.34–7.42 (м; 2H, Ar), 7.56 (т; 1H, Ar, J 7.5 Гц), 7.76 (д; 2H, Ar, J 8.8 Гц), 7.89 (д; 2H, Ar, J 8.8 Гц), 7.99 (д; 1H, 8-H, J 8.0 Гц), 10.32 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 67.32; H 4.91; N 4.25. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_5$. Обчислено, %: C 67.25; H 5.05; N 4.13.

N-[4-(Диметиламіно)феніл]-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід 6с. Вихід 45%. Т пл. 175–176°C/EtOH. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 , 400 МГц): δ = 2.91 (с; 6H, NCH_3), 3.31 (дд; 1H, CH_2 , 2J 16.2 Гц, 3J 8.2 Гц), 3.37 (дд; 1H, CH_2 , 2J 16.2 Гц, 3J 5.0 Гц), 5.17 (дд; 1H, CH, J 8.2 і 5.0 Гц), 6.61 (д; 2H, Ar, J 8.4 Гц), 7.34–7.42 (м; 4H, Ar), 7.56 (т; 1H, Ar, J 7.2 Гц), 7.99 (д; 1H, 8-H, J 8.6 Гц), 9.62 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 69.75; H 5.95; N 8.68. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Обчислено, %: C 69.66; H 5.85; N 9.03.

N-[4-(Діетиламіно)феніл]-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід 6ж. Вихід 48%. Т пл. 178–179°C/EtOH. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 , 400 МГц): δ = 1.13 (т; 6H, CH_3 , J 6.2 Гц), 3.29–3.40 (м; 2H, CH_2 лактон + 4H, NCH_2), 5.13 (дд; 1H, CH, J 8.8 і 7.6 Гц), 6.55 (д; 2H, Ar, J 9.2 Гц), 7.34–7.42 (м; 4H, Ar), 7.56 (т; 1H, Ar, J 7.1 Гц), 7.98 (д; 1H, 8-H, J 7.1 Гц), 9.58 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 71.22; H 6.42; N 8.35. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Обчислено, %: C 70.99; H 6.55; N 8.28.

N-(3,4-Диметилфеніл)-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід бз. Вихід 60%. Т пл. 205–206°C/EtOH. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 , 400 МГц): δ = 2.19 (с; 3H, CH_3), 2.23 (с; 3H, CH_3), 3.31 (дд; 1H, CH_2 , 2J 16.8 Гц, 3J 8.2 Гц), 3.38 (дд; 1H, CH_2 , 2J 16.8 Гц, 3J 6.4 Гц), 5.14 (дд; 1H, CH, J 8.2 і 6.4 Гц), 6.97 (д; 1H, Ar, J 8.2 Гц), 7.28–7.42 (м; 4H, Ar), 7.56 (т; 1H, Ar, J 7.1 Гц), 7.99 (д; 1H, 8-H, J 7.1 Гц), 9.73 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 72.88; H 5.68; N 4.85. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_3$. Обчислено, %: C 73.20; H 5.80; N 4.74.

N-(2,6-Дихлорофеніл)-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід би. Вихід 55%. Т пл. 188–189°C/EtOH–ДМФА. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 , 400 МГц): δ = 3.39 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.3 Гц, 3J 8.4 Гц), 3.47 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.3 Гц, 3J 7.8 Гц), 5.28 (дд; 1H, CH, J 8.4 і 7.8 Гц), 7.25 (т; 1H, Ar, J 8.4 Гц), 7.34–7.42 (м; 4H, Ar), 7.56 (т; 1H, Ar, J 7.8 Гц), 7.98 (д; 1H, 8-H, J 7.8 Гц), 10.03 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 57.05; H 3.42; N 3.91. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_3$. Обчислено, %: C 57.17; H 3.30; N 4.17.

N-(3-Хлоро-4-трифторометилфеніл)-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід бі. Вихід 55%. Т пл. 192–193°C/EtOH–ДМФА. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 , 400 МГц): δ = 3.31 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.2 Гц, 3J 9.6 Гц), 3.40 (дд; 1H, CH_2 , 2J 17.2 Гц, 3J 5.6 Гц), 5.18 (дд; 1H, CH, J 9.6 і 5.6 Гц), 7.36–7.44 (м; 3H, Ar), 7.56 (т; 1H, Ar, J 6.7 Гц), 7.96–8.02 (м; 2H, Ar), 8.17 (с; 1H, Ar), 10.48 (с; 1H, NH). Знайдено, %: C 55.12; H 2.83; N 3.90. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClF}_3\text{NO}_3$. Обчислено, %: C 55.23; H 3.00; N 3.79.

N-Бензил-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід бі. Вихід 44%. Т пл. 121–122°C/EtOH. Знайдено, %: C 72.70; H 5.28; N 5.12. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Обчислено, %: C 72.58; H 5.37; N 4.98.

N-(2-Метоксибензил)-3,4-дигідроізокумарин-3-карбоксамід бк. Вихід 54%. Т пл. 139–140°C/EtOH. Знайдено, %: C 69.55; H 5.62; N 4.35. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Обчислено, %: C 69.44; H 5.50; N 4.50.

РЕЗЮМЕ

Купрокаталітичною взаємодією *орто*-метоксикарбонілбензендіазоній броміду з метилакрилатом одержано метиловий естер 3,4-дигідроізокумарин-3-карбонової кислоти. Синтезовано 3,4-дигідроізокумарин-3-карбонову кислоту та низку її амідів. Проаналізовано бібліотеку амідів 3,4-дигідроізокумарин-3-карбонової кислоти на лікоподібність, здійснено прогноз біологічної активності цих сполук за програмою PASS.

РЕЗЮМЕ

Купрокаталитическим взаимодействием *орто*-метоксикарбонил бензолдiazоний бромида с метилакрилатом получен метиловый эфир 3,4-дигидроизокумарин-3-карбоновой кислоты. Синтезированы 3,4-дигидроизокумарин-3-карбоновая кислота и ряд ее амидов. Библиотека амидов 3,4-дигидроизокумарин-3-карбоновой кислоты проанализирована по критериям Липинского, осуществлен прогноз биологической активности этих соединений по программе PASS.

SUMMARY

Methyl 3,4-dihydroisocoumarin-3-carboxylate was obtained by the reaction of *ortho*-methoxycarbonyl benzenediazonium bromide with methyl acrylate under copper-catalyzed conditions. 3,4-Dihydroisocoumarin-3-carboxylic acid and a number of 3,4-dihydroisocoumarin-3-carboxamides have been synthesized. Drug-likeness analysis and predicting screening of activity using a Lipinski's rule and PASS program for the library of 3,4-dihydroisocoumarin-3-carboxamides was carried out.

ЛІТЕРАТУРА

- Obushak M. D. A new approach to the synthesis of isocoumarin derivatives / M. D. Obushak, V. S. Matiyshuk, V. V. Turytsya // Tetrahedron Lett. – 2009. – V. 50, N. 45. – P. 6112–6115.
- Машковский М. Д. Лекарственные средства / М. Д. Машковский – М., 2000. – Т. 1, 2.
- Hill R. A. Naturally occurring isocoumarins / R. A. Hill // Fortschr. Chem. Org. Naturst. – 1986. – V. 49. – P. 1–78.
- Napolitano E. The synthesis of isocoumarins over the last decade (a review) / E. Napolitano // Org. Prep. Proc. Int. – 1997. – V. 29 – P. 631–664.
- Orechovich V. N. Institute of Biomedical Chemistry. PASS: <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/>.
- Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings / C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy [et al.] // Adv. Drug. Delivery Rev. – 1997. – V. 23. – P. 4–25.
- Molinspiration Cheminformatics: <http://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties>
- Филимонов Д. А. Прогноз спектра биологической активности органических соединений / Д. А. Филимонов, В. В. Пороиков // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2006. – Т. 50, № 2. – С. 66–75.
- PASS: prediction of activity of spectra for biologically active substances / A. Lagunin, A. Stepanchikova, D. Filimonov [et al.] // Bioinformatics. – 2000. – V. 16, N. 8. – P. 747–748.

Поступило до редакції 03.07.2012 р.

УДК 547.543:547.26.122

ВЗАЄМОДІЯ 4-АМІНОБЕНЗЕНТІОСУЛЬФОКИСЛОТИ З
АРОМАТИЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ

Тіосульфокислоти є фундаментальними одиницями органічної хімії, проте це малодоступні сполуки, що вимагають індивідуального підходу до їх синтезу, виділення і очищення. Вивчення будови і властивостей тіосульфокислот ускладнюється їх нестабільністю і неможливістю, в багатьох випадках, одержання у вільному стані. На сьогодні виділено та ідентифіковано близько десятка тіосульфокислот, проте і вони залишилися поза увагою вивчення їх властивостей як певних синтетичних операторів в органічному синтезі [1].

Предметом наших досліджень у вивченні властивостей тіосульфокислот є реакції приєднання тіосульфокислот до кратних зв'язків, зокрема, C=O зв'язку альдегідів.

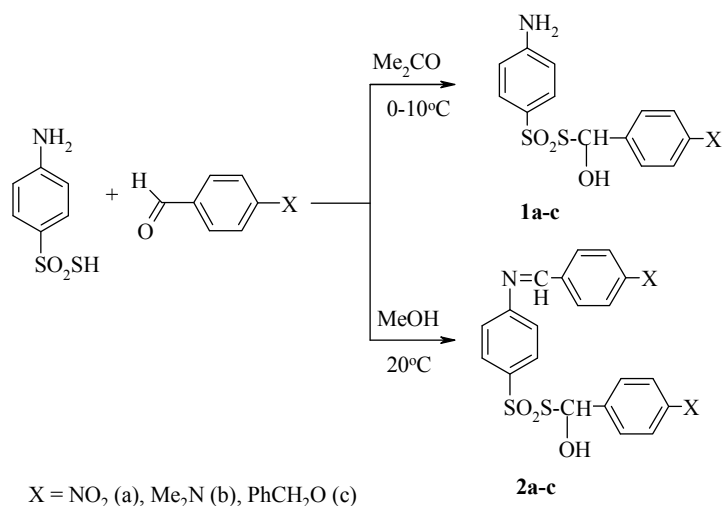
В попередніх наших роботах описано реакції тіосульфокислот з аліфатичними альдегідами [2], а також приєднання 4-ацетиламінобензентіосульфокислоти до ароматичних альдегідів [3]. Дана робота є продовженням цих досліджень і висвітлює деякі особливості взаємодії біфункціональних тіосульфокислот з ароматичними альдегідами на прикладі 4-амінобензентіосульфокислоти.

Біфункціональна 4-амінобензентіосульфокислота з альдегідами здатна утворювати як активний азометиновий зв'язок так і приєднуватись за участю тіосульфонатної групи до альдегідів з утворенням S-гідрокси(арил)метилових тіосульфоестерів.

Відомо, що суттєвий вплив на перебіг конденсації альдегідів з ароматичними амінами має нуклеофільність амінів. У випадку амінів, які мають низьку нуклеофільність, проходженню реакції сприяє каталіз кислотами Льюїса, підвищення температури, надлишок альдегіду і видалення із реакційної маси води.

Етиловий естер 4-амінобензентіосульфокислоти вступає у конденсацію з альдегідами в середовищі протонних полярних розчинників, здатних виступати донорами H^+ і активувати утворення азометинів тіосульфонатного типу [4].

Нами досліджено взаємодію 4-амінобензентіосульфокислоти з ароматичними альдегідами в середовищі апротонних полярних розчинників (ацетон, діоксан) і у протонних полярних розчинниках (метанол, пропанол-2) при різних температурах.



При взаємодії суспензії 4-амінобензентіосульфокислоти в апротонних полярних розчинниках (ацетон, діоксан) з ароматичними альдегідами при 0-10⁰C одержано лише S-гідрокси(арил)метилі естери 4-амінобензентіосульфокислоти **1a-c**. Це - кристалічні сполуки, розчинні в ацетоні, метанолі, 2-пропанолі, діоксані, частково в етері і малорозчинні у воді. Характеристики сполук **1a-c** подано в табл. 1, 2.

В ІЧ спектрах S-гідрокси(арил)метилових естерів 4-амінобензентіосульфокислоти **1a-c** спостерігаються смуги поглинання в ділянках 1132-1112 см⁻¹ та 1336-1306 см⁻¹, що відповідають симетричним і асиметричним коливанням SO₂-групи. Широка смуга валентних коливань асоційованої

гідроксильної групи в ділянці частот 3480-3432 cm^{-1} відповідає утворенню S-гідрокси(арил)метиліових естерів 4-амінобензентіосульфоїкислоти, присутність аміногрупи в яких підтверджується смугами 3384-3320 cm^{-1} .

В ЯМР ^1H спектрах синтезованих естерів **1a-c** спостерігаються сигнали ароматичних протонів, специфічні для кожної сполуки, а також сигнали протонів фрагменту CH-OH (мультиплет CH δ 2.28-2.26 м.ч., синглет OH δ 5.76-5.72 м.ч.).

Таблиця 1

Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу сполук **1a-c**, **2a-c**

Сполука	Емпірична формула	Вихід, %	Т. пл. $^{\circ}\text{C}$	Знайдено, % Обчислено, %			
				C	H	N	S
1a	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$	51.0	88-89	<u>45.51</u> 45.87	<u>3.72</u> 3.55	<u>8.21</u> 8.53	<u>18.57</u> 18.84
1b	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$	57.0	225-226	<u>54.82</u> 53.23	<u>5.59</u> 5.36	<u>8.02</u> 8.28	<u>19.18</u> 18.95
1c	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_2$	53.3	79-80	<u>59.59</u> 59.83	<u>4.93</u> 4.77	<u>3.13</u> 3.49	<u>16.24</u> 15.97
2a	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2$	47.1	168-169	<u>50.27</u> 50.73	<u>3.37</u> 3.19	<u>8.40</u> 8.87	<u>12.97</u> 13.54
2b	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	45.6	247-248	<u>61.03</u> 61.38	<u>6.21</u> 5.80	<u>8.61</u> 8.95	<u>13.23</u> 13.56
2c	$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}_2$	47.4	236-237	<u>68.15</u> 68.55	<u>5.12</u> 4.91	<u>2.17</u> 2.35	<u>10.53</u> 10.76

Таблиця 2

Дані ІЧ та ЯМР ^1H спектрів сполук **1a-c**, **2a-c**

Сполука	ІЧ-спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.
1a	1136 $_{\text{ys}}$, 1308 $_{\text{yas}}$ (SO_2), 1344, 1516 (NO_2), 1560, 1568, 1592 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1642 (NH_2 деформ), 3320, 3380 (NH_2), 3480 (OH)	2.26 м (1H, CH), 5.76 с (1H, OH), 6.61 д (2H, NH_2), 7.62-8.3 м (8H $_{\text{ap}}$)
1b	1112 $_{\text{ys}}$, 1306 $_{\text{yas}}$ (SO_2), 1584, 1596, 1608 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1644 (NH_2 деформ), 3336, 3392 (NH_2), 3472 (OH)	2.28 м (1H, CH), 2.78 м (6H, Me_2N), 5.72 с (1H, OH), 6.62 д (2H, NH_2), 6.9-7.8 м (8H $_{\text{ap}}$)
1c	1132 $_{\text{ys}}$, 1336 $_{\text{yas}}$ (SO_2), 1556, 1592 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1644 (NH_2 деформ), 3285, 3384 (NH_2), 3432 (OH)	2.26 м (1H, CH), 4.92 с (2H, CH_2), 5.76 с (1H, OH), 6.61 д (2H, NH_2), 7.18-7.84 м (13H $_{\text{ap}}$)
2a	1132 $_{\text{ys}}$, 1340 $_{\text{yas}}$ (SO_2), 1348, 1526 (NO_2), 1576, 1589, 1602 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1628 ($\text{CH}=\text{N}$), 3438 (OH)	1.10 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 2.96 м (1H, CH), 5.78 с (1H, OH), 7.4-8.5 м (12 H $_{\text{ap}}$)
2b	1132 $_{\text{ys}}$, 1298 $_{\text{yas}}$ (SO_2), 1576, 1584, 1600 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1648 ($\text{CH}=\text{N}$), 3460(OH)	1.12 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 2.78 м (6H, Me_2N), 5.7 с (1H, OH), 6.86-8.2 м (12 H $_{\text{ap}}$)
2c	1132 $_{\text{ys}}$, 1328 $_{\text{yas}}$ (SO_2), 1556, 1582, 1592 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1634 ($\text{N}=\text{CH}$), 3432 (OH)	1.12 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 2.26 м (1H, CH), 4.9 с (4H, CH_2), 5.78 с (1H, OH), 6.7-8.54 м (22 H $_{\text{ap}}$)

При взаємодії 4-амінобензентіосульфоїкислоти з ароматичними альдегідами в протонних полярних розчинниках (метанол, 2-пропанол) при кімнатній температурі без каталізатора відбувається реакція за участю обох нуклеофільних центрів з утворенням S-гідрокси(арил)метиліових естерів N-(4'-бензилідензаміщених)-4-амінобензентіосульфоїкислот **2a-c**. Контроль за ходом реакції проводили методом ТШХ, пробою на відсутність вільної аміногрупи, а також ІЧ-спектроскопією. Одержані сполуки – кристалічні речовини різних відтінків жовтого кольору. Будова і склад синтезованих сполук **2a-c** підтверджена даними елементного аналізу, ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопії (табл. 1, 2).

В ІЧ спектрах синтезованих альдімінів є смуги поглинання, що характеризують симетричні та асиметричні коливання сульфонільної групи 1144-1132 cm^{-1} і 1340-1298 cm^{-1} і підтверджують присутність тіосульфонатного фрагменту у продуктах конденсації 4-амінобензентіосульфоїкислоти з ароматичними альдегідами. Утворення азометинового зв'язку простежували за зникненням смуг поглинання в області 3392-3320 cm^{-1} , характерних для аміногруп і появи смуг поглинання в області 1648-1628 cm^{-1} , що відповідають коливанням $\text{C}=\text{N}$ зв'язку.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук зареєстровані на спектрофотометрі SPECORD M80 в таблетках з КВг. Спектри ЯМР ^1H записані на спектрометрі Varian VXR-300, робоча частота – 300 МГц, внутрішній стандарт – ТМС. Контроль за перебігом реакцій та індивідуальністю сполук проводили методом ТШХ на пластинках “Silufol UV 254”.

S- α -гідрокси-4'-нітробензил-4-амінобензентіосульфонат 1a. До суспензії 1 г (0.005 моль) 4-амінобензентіосульфоїкислоти в 10 мл води при постійному перемішуванні і охолодженні (0-5°C) додавали розчин 0.8 г (0.005 моль) 4-нітробензальдегіду в 10 мл ацетону. Реакційну масу витримували впродовж доби. Осад відфільтровували, з фільтрату ацетон видаляли у вакуумі, і одержаний осад знову відфільтровували та промивали водою. Осади об'єднували, перекристалізовували з етанолу та сушили при кімнатній температурі. Вихід продукту 0.917 г (51%).

S- α -гідрокси-4'-диметиламінобензил-4-ацетиламінобензентіосульфонат 1b. До суспензії 1 г (0.005 моль) 4-амінобензентіосульфоїкислоти в 15 мл води при постійному перемішуванні і охолодженні (0-5°C) додавали охолоджений розчин 0.75 г (0.005 моль) 4-диметиламінобензальдегіду в 10 мл ацетону. Суміш витримували впродовж 5 діб. Осад фільтрували та сушили при кімнатній температурі. Вихід продукту, перекристалізованого з метанолу, 1.02 г (57%).

S- α -гідрокси-4'-бензилоксibenзил-4-ацетиламінобензентіосульфонат 1c. До суспензії 1 г (0.005 моль) 4-амінобензентіосульфоїкислоти в 15 мл води при постійному перемішуванні і охолодженні (0-5°C) додавали охолоджений розчин 1.06 г (0.005 моль) 4-бензилоксibenзальдегіду в 20 мл ацетону. Реакційну масу витримували впродовж 12 год. при охолодженні і двох діб при кімнатній температурі. Ацетон з реакційної маси відганяли у вакуумі. Утворений жовтий осад промивали водою, кристалізували з етанолу. Вихід 1.13 г (53%).

S- α -гідрокси-4'-нітробензил-4''-нітробензиліден-4-амінобензентіосульфонат 2a. До суспензії 0.5 г (0.0025 моль) 4-амінобензентіосульфоїкислоти в 15 мл метанолу при постійному перемішуванні і кімнатній температурі додавали розчин 0.4 г (0.0025 моль) 4-нітробензальдегіду в 10 мл метанолу. Реакційну масу витримували впродовж доби. Осад відфільтровували, а метанол з фільтрату видаляли у вакуумі. Одержаний продукт перекристалізовували з етанолу. Вихід продукту 0.589 г (47%).

За аналогічною методикою синтезовані S- α -гідрокси-4'-диметиламінобензил-4''-диметиламінобензиліден-4-амінобензентіо-сульфонат **2b** та S- α -гідрокси-4'-бензилоксibenзил-4''-бензилоксibenзиліден-4-амінобензентіосульфонат **2c** з виходами 46% і 47%, відповідно.

РЕЗЮМЕ

Досліджено особливості реакцій біфункціональної 4-амінобензентіосульфоїкислоти з ароматичними альдегідами і синтезовано серію невідомих раніше гідрокси(арил)метилових S-естерів тіосульфоїкислот.

РЕЗЮМЕ

Исследовано особенности реакций бифункциональной 4-аминобензолтиосульфоїкислоты с ароматическими альдегидами и синтезировано серию неизвестных ранее гидроксид(арил)метиловых S-эфиров тиосульфоїкислот.

SUMMARY

The features of behavior of reactions of bisfunctionation 4-aminobenzenthiosulfoacid with aromatic aldehydes has been investigated and series of previously unknown hydroxy(aryl)methyl S-esters of thiosulfoacids has been synthesized.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лубенець В. І. Тіосульфони: синтез і властивості / В. І. Лубенець // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 114–121.
2. Лубенець В. І. Синтез S- α -гідроксисилколових ефірів гетероцикліческих тіосульфоїкислот / В. І. Лубенець, Н. Е. Стадницькая, В. П. Новиков // Хімія гетероцикл. соед. – 2001. – №3. – С. 403, 404.
3. Василюк С. В. Синтез та прогнозований скринінг фізіологічної активності S-гідрокси(арил)метилових естерів 4-ацетиламінобензентіосульфоїкислоти / С. В. Василюк // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2011. – № 18. – С.24–27.
4. О взаимодействии этилтиосульфанилата с альдегидами/ О. В. Лужецкая, Л. Д. Вид, М. Е. Яриш [и др.] // Вестн. Львов. политехн. ин-та : Химия, технология веществ и их применение. – 1988. – № 221.

Поступило до редакції 29.05.2012 р.

УДК 547.53:311.37

АРОМАТИЧНІ СОЛІ ТЕТРАЗОНІУ В РЕАКЦІЇ ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ АМІДІВ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ

Відомо, що діазонієві солі на основі бензидину, його похідних та фенілендіамінів є ефективним арилюючими реагентами в реакції хлороарилування, а її напрямленість залежить від природи діаміну, будови ненасиченої сполуки та експериментальних умов [1].

Так, взаємодія хлоридів 4,4'-дифеніл(дифенілметан, 4,4'-дифенілоксид)тетразонію з естерами акрилової і метакрилової кислот проходить з паралельним утворенням продуктів хлороарилування за участю двох діазогруп (42-62%) та однієї діазогрупи з одночасним дедіазоніюванням іншої за схемою реакції Зандмейєра (5-21%). Акрилонітрил у цих умовах утворює адукти хлороарилування виключно за першим напрямком [2-4].

Хлорид 4,4'-дифенілбісдіазонію реагує з мононенасиченими сполуками з утворенням продуктів трьох типів: хлорарилування за участю обох діазогруп, хлорарилування за участю однієї діазогрупи із заміщенням другої хлором або арилювання за участю однієї діазогрупи із заміщенням другої хлором [2].

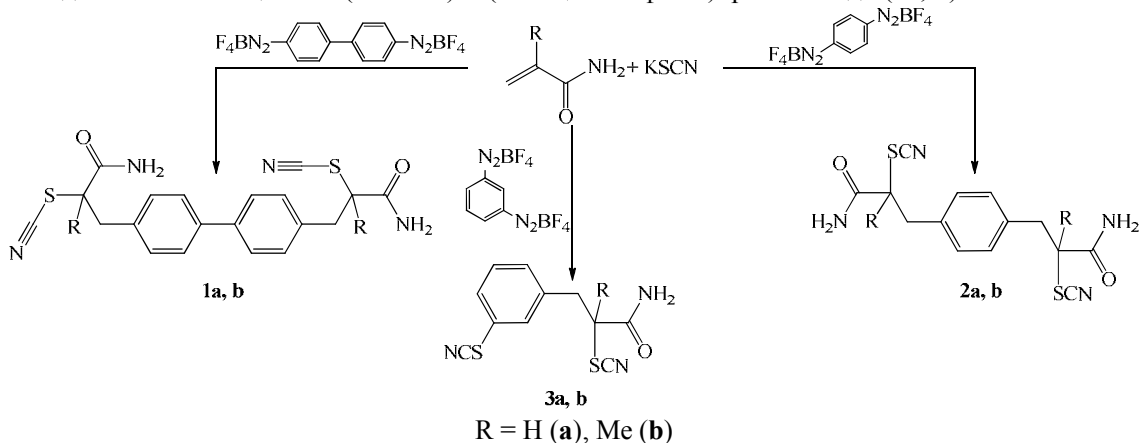
Продукти другого і третього типів характерні для стирену та його похідних. Натомість, хлориди 4,4'-біс(діазонійдифенілсульфіду(оксиду, метану)) в аналогічних умовах утворюють бісхлорарильовані або бісарильовані продукти.

Дедіазоніювання 4,4'-бісдіазоній-3,3'-дихлородифенілметан дихлориду у присутності акрилонітрилу, акрилатів та метакрилатів відбувається з переважним утворенням продуктів хлорарилування за двома діазогрупами [5], на відміну від солей *m*-феніленбісдіазонію, які в цих умовах утворюють адукти монохлорарилування [6]. Такий перебіг реакції автори зазначених робіт зв'язують з електронними та стеричними ефектами.

Введення солей бісдіазонію в реакцію аніонарилювання могло б значно розширити її синтетичні можливості, але такі дані в літературі відсутні [7], за винятком роботи [8], в якій описано діалкілдітіофосфатоарилування метилакрилату та метилметакрилату 4,4'-тетразонійдіарилтетрафлуороборатами, яке проходить з утворенням бісаніонарильованих адуктів.

В даній роботі представлено результати дослідження реакції тіоціанатоарилування амідів акрилової та метакрилової кислот з використанням тетрафлуороборатів 4,4'-дифенілтетразонію, 1,4- та 1,3-фенілентетразонію.

Встановлено, що в умовах реакції тетрафлуороборатів 4,4'-дифеніл- та 1,4-фенілентетразонію з акриламідом та метакриламідом у присутності роданід-аніонів утворюються виключно продукти бістіоціанатоарилування – 3,3'-(4,4'-дифеніл)біс(2-тіоціанато-(2-метил)-3-арилпропіонаміди) (**1a, b**) та 3,3'-(1,4-фенілен)біс[(2-метил)-2-тіоціанатопропіонаміди] (**2a, b**), а у випадку тетрафлуороборату 1,3-феніленбісдіазонію – 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(3-тіоціанатофеніл)пропіонаміди (**3a, b**).



Реакції відбувається у водно-ацетоновому (1:3) середовищі при $-25 \div -10^\circ\text{C}$ у присутності каталізатора – тетрафлуороборату або ацетату купруму (II). Виходи продуктів бістіоціанатоарилування складають 42-58% і є дещо нижчими, ніж за умов використання діазосолей на основі ароматичних моноамінів типу $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук (**1-3**) подані в табл. 1.

Виходи, константи і дані елементного аналізу 3,3'-(4,4'-дифеніл)біс(2-тіоціанато-(2-метил)-3-арилпропіонамідів) (1a, b), 3,3'-(1,4-фенілен)біс[(2-метил)-2-тіоціанатопріонамідів] (2a, b) та 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(3-тіоціанатофеніл)пропіонамідів (3a, b)

№	Вихід, %	Т.пл., °С *	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
			N	S		N	S
1a	50	155	13.89	15.45	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂	13.65	15.62
1b	58	186	12.86	14.51	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂ S ₂	12.78	14.62
4a	46	117	16.59	19.27	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂ S ₂	16.75	19.18
4b	57	123	15.33	17.78	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂	15.46	17.69
5a	42	141	16.04	24.13	C ₁₁ H ₉ N ₃ OS ₂	15.96	24.35
5b	54	153	15.24	22.99	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ OS ₂	15.15	23.12

Примітка. * Речовини перекристалізовані з метанолу.

Тіоціанатоарилування акриламідів та метакриламідів тетрафлуороборатами 4,4'-дифеніл-, *p*- та *m*-фенілететразонію також супроводжується утворенням 4,4'-(1,4, 1,3)-дитіоціанато- (до 25%) та мізерних кількостей 1,4(1,3)-діізотіоціанатобензолів, що є продуктами конкуруючої реакції Гаттермана-Зандмейєра, а також інших смолоподібних речовин невідомої будови.

Структура синтезованих сполук узгоджується з даними ІЧ та ЯМР ¹H спектроскопії. Зокрема, в ІЧ спектрах тіоціанатоамідів (**1-3**) спостерігаються характеристичні смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням тіоціанатної (2164-2148 см⁻¹), карбонільної (1672-1660 см⁻¹) та амідної (3408-3390 см⁻¹) груп. Спектри сполук (**3a, b**) характеризуються наявністю двох максимумів поглинання (2160 і 2152 см⁻¹) в діапазоні характеристичних частот тіоціанатної групи, що може свідчити як про її зв'язок з різними функціональними групами або фрагментами, так і зумовлюватися несиметричністю молекули гіпотетичного продукту бістіоціанатоарилування.

Спектри ЯМР ¹H тіоціанатоамідів (**1, 2**) характеризуються сигналами протонів ароматичних ядер: сполуки (**1a, b**) – дублети дублетів при 7.64-7.52 і 7.34-7.22 м. ч. (*орто*- і *мета*-протони дифенілового фрагменту), сполуки (**2a, b**) – синглети при 7.64-7.57 м. ч. (феніленовий фрагмент). Протони метиленових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами виявляються двома дублетами дублетів при 3.28-3.25 і 3.06-3.05 м. ч. у випадку продуктів бістіоціанатоарилування акриламідів (**1a, 2a**), та двома дублетами при 3.49 і 3.14 м.ч. для продуктів бістіоціанатоарилування метакриламідів (**2a, b**). ЯМР ¹H спектри сполук (**1a, 2a**) додатково містять сигнали протонів метинових груп, зв'язаних з тіоціанатними, у вигляді триплетів при 4.33-4.25 м.ч., а сполук (**1a, b**) – протонів метильних груп (синглети при 1.85-1.84 м.ч.). Протони NH₂-груп амідного фрагменту утворюють два синглети в ділянці 8.15-7.45 м.ч.

ЯМР ¹H спектри сполук (**3a, b**) містять сигнали протонів ароматичного *m*-феніленового ядра (три дублети при 7.48, 7.41 і 7.32 м.ч.), протонів метиленової групи, зв'язаної з ароматичним ядром (дублети дублетів при 3.35 м.ч.), протонів метильної групи метакриламідного фрагменту (синглети при 1.80 м.ч.) та протонів NH₂-груп амідного фрагменту (два широкі синглети при 6.07 і 5.88 м.ч.). Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів вказує на наявність в структурі молекул лише одного пропіонамідного фрагменту внаслідок утворення в процесі реакції моноадуктів тіоціанатоарилування.

Таким чином, взаємодія тетрафлуороборатів 4,4'-дифеніл-, 1,4- та 1,3-феніленбісдіазонію з амідами акрилової та метакрилової кислот у присутності роданіду калію відбувається неоднозначно і супроводжується утворенням бістіоціанатоамідів у першому та другому, або продуктів тіоціанатоарилування за участю однієї і заміщення на тіоціанатну іншої діазогрупи в останньому випадку. При цьому структура арильного фрагменту не впливає на регіонаправленість реакції та прояв амбідентності роданід-аніоном. Тому, взаємодія тетрафлуороборатів тетразонію, одержаних на основі бензидину та *p*-фенілендіаміну, з акриламідом та метакриламідом у присутності роданідів за умовами реакції та виходами цільових продуктів суттєвим чином не відрізняється від фенілдіазонієвих солей.

Одержані експериментальні дані свідчать, що у випадку використання як арилюючого реагенту тетрафлуороборату 1,3-феніленбісдіазонію, тіоціанатоарилування амідів α,β-ненасичених кислот відбувається за участю однієї діазогрупи. Ймовірним поясненням такої хемоселективності реакцій є достатньо висока реакційна здатність арилюючого реагенту та нуклеофільність тіоціанат-аніона. Температурний режим реакцій тіоціанатоарилування та заміщення діазогрупи на тіоціанатну є достатньо близьким, що визначає паралельне та інтенсивне проходження даних конкуруючих процесів. Поряд з цим, реакційні центри (діазогрупи) арилюючого реагенту, знаходячись в 1,3-положенні, характеризуються суттєвим взаємовпливом, результатом якого є перерозподіл електронної густини в ароматичній системі, що інактивує процес утворення проміжних арилалкільних радикалів. Тому, в умовах реакції тіоціанатоарилування, для якої швидкість генерування арильних радикалів є достатньо високою, проміжний інтермедіат (арилалкільний бірадикал) стабілізується за рахунок приєднання SCN-групи до

ароматичного ядра, що для конкуруючих реакцій, які відбуваються практично в однаковому температурному діапазоні, є більш енергетично та стерично вигідним напрямком.

Отже, реакції тіоціанатоарилування амідів α,β -ненасичених карбонових кислот, за умов використання як арилуючих реагентів солей арилтетразонію, є зручним методом синтезу поліфункційних арилзаміщених моно- та бістіоціанатоамідів. З огляду на значний синтетичний потенціал даних сполук та їх перспективність в плані біологічної активності актуальним є продовження досліджень в напрямку вивчення інших арилтетразонієвих солей в реакціях тіоціанатоарилування.

Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук (**1-3**) записані у вазеліновій олії на спектрометрі SPECORD M80 в діапазоні 4000-400 cm^{-1} . Спектри ЯМР ^1H отримані в DMSO-d_6 та CDCl_3 на приладі Varian Mercury (400 МГц), зовнішній стандарт – ТМС. Елементний аналіз проводили за стандартними методиками. Дані елементного аналізу відповідають брутто-формулам. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках Silufol UV-254 (елюенти бензол : метанол (3:1), метанол : ацетон (2:1), метанол : бензол : ацетон (1:2:1)).

3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-тіоціанатопропіонамід) (1a). До 2.8 г (0.04 моль) акриламід, 1.4 г (0.004 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 4.0 г (0.041 моль) роданіду калію в 100 мл водно-ацетонової (1:3) суміші додавали впродовж 1 год. 7.5 г (0.0195 моль) тетрафлуороборату 4,4'-дифенілтетразонію. Азот виділявся при $-18 \div -20^\circ\text{C}$ впродовж 1 год. Після завершення виділення азоту в реакційну суміш додавали 30 мл води і екстрагували 50 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили безводним хлоридом кальцію. Після упарювання етеру залишок витримували при -20°C впродовж 3 діб, в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізовували з метанолу і одержали 4.03 г (50%) сполуки (**1a**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 155°C . ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 3396 ($-\text{NH}_2$), 2160 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1672 ($\text{C}=\text{O}$), 816 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч.): 7.75 с, 7.48 с (4H, NH_2), 7.53 д, 7.23 д (8H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$), 4.23 т (2H, $\text{CH}(\text{SCN})$), 3.25 дд, 3.07 дд (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$).

3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-тіоціанато-2-метилпропіонамід) (1b) Синтез проводили аналогічно сполуці (**1a**), вводячи у взаємодію 3.9 г (0.04 моль) метакриламід, і одержали 5.0 г (58%) сполуки (**1b**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 186°C . ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 3392 ($-\text{NH}_2$), 2164 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 812 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч.): 8.06 с, 7.78 с (4H, NH_2), 7.44 д, 7.19 д (8H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$), 3.43 д, 3.07 д (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$), 1.85 с (6H, CH_3).

3,3'-(1,4-фенілен)біс(2-тіоціанатопропіонамід) (2a). До 4.8 г (0.068 моль) акриламід, 2.3 г (0.0068 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 6.6 г (0.068 моль) роданіду калію в 200 мл водно-ацетонової (1:3) суміші додавали впродовж 1.5 год. 10.1 г (0.033 моль) тетрафлуороборату 1,4-феніленбісдіазонію. Азот виділявся при $-25 \div -20^\circ\text{C}$ впродовж 2 год. Після завершення виділення азоту в реакційну суміш додавали 50 мл води і екстрагували 100 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили безводним хлоридом кальцію. Після упарювання етеру залишок витримували при -20°C впродовж доби, в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізовували з метанолу і одержали 3.1 г (46%) сполуки (**2a**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 117°C . ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 3396 ($-\text{NH}_2$), 2156 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 808 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч.): 7.90 с, 7.64 с (4H, NH_2), 7.57 с (4H, C_6H_4), 4.33 т (2H, $\text{CH}(\text{SCN})$), 3.28 дд, 3.06 дд (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$).

3,3'-(1,4-фенілен)біс(2-метил-2-тіоціанатопропіонамід) (2b) Синтез проводили аналогічно сполуці (**2a**), вводячи у взаємодію 5.8 г (0.068 моль) метакриламід, і одержали 3.8 г (54%) сполуки (**2b**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 123°C . ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 3408 ($-\text{NH}_2$), 2152 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 812 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч.): 7.95 с, 7.62 с (4H, NH_2), 7.64 с (4H, C_6H_4), 3.49 д, 3.15 д (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$), 1.84 с (6H, CH_3).

2-Тіоціанато-3-(3-тіоціанатофеніл)пропіонамід (3a). До 2.1 г (0.03 моль) акриламід, 1.0 г (0.003 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 2.9 г (0.03 моль) роданіду калію в 140 мл водно-ацетонової (1:2.5) суміші додавали впродовж 30 хв. 4.5 г (0.015 моль) тетрафлуороборату 1,3-феніленбісдіазонію. Азот виділявся при $-25 \div -20^\circ\text{C}$ впродовж 45 хв. Після завершення виділення азоту в реакційну суміш додавали 40 мл води і екстрагували 75 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили безводним сульфатом магнію. Після упарювання етеру залишок витримували при -25°C впродовж доби, в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізовували з метанолу і одержали 1.6 г (42%) сполуки (**3a**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 141°C . ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 3400 ($-\text{NH}_2$), 2160, 2148 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 816 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч.): 6.14 с, 5.97 с (2H, NH_2), 7.51 д, 7.44 д і 7.37 д (4H, C_6H_4), 4.34 дд (2H, $\text{CH}(\text{SCN})$), 3.31 дд, 3.14 дд (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$).

2-Тіоціанато-(2-метил)-3-(3-тіоціанатофеніл)пропіонамід (3b). Синтез проводили аналогічно сполуці (3a), вводячи у взаємодію 2.6 г (0.03 моль) метакриламід, і одержали 2.2 г (54%) сполуки (3b) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 153⁰С. ІЧ спектр (ν , см⁻¹): 3396 (–NH₂), 2160, 2152 (–S–C≡N), 1664 (C=O), 812 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.ч.) (розчинник – CDCl₃): 6.07 с, 5.88 с (2H, NH₂); 7.48 д, 7.41 д і 7.32 д (4H, C₆H₄), 3.35 дд (2H, –CH₂–C₆H₄), 1.80 с (3H, CH₃).

РЕЗЮМЕ

Досліджено взаємодію тетрафлуороборатів арилтетразонію на основі бензидину, 1,4- та 1,3-фенілендіамінів з амідами акрилової та метакрилової кислот в умовах реакції купрокаталітичного тіоціанатоарилування. Встановлено, що утворення продуктів даної реакції визначається будовою діазосполуки та її реакційною здатністю. Показано, що у випадку використання як арилюючого реагенту тетрафлуороборату 1,3-феніленбісдіазонію реакція відбувається з утворенням продуктів монотіоціанатоарилування і нуклеофільного заміщення іншої діазогрупи на тіоціанатну.

РЕЗЮМЕ

Исследовано взаимодействие тетрафтороборатов арилтетразония на основе бензидина, 1,4 - и 1,3-фенилендиаминина с амидами акриловой и метакриловой кислот в условиях реакции купрокаталитического тиоцианатоарилування. Установлено, что образование продуктов данной реакции определяется строением диазосоединения и его реакционной способностью. Показано, что в случае использования в качестве арилирующего реагента тетрафторобората 1,3-фениленбисдиазония реакция протекает с образованием продуктов монотиоцианатоарилування и нуклеофильного замещения другой диазогруппы на тиоцианатную.

SUMMARY

The interaction of aryltetrazonium tetrafluoroborates from benzidine, 1,4 - and 1,3-phenylenediamine with acrylamide and methacrylamide in conditions of copper-catalyst thiocyanatoarylation reaction was studied. The formation of products of this reaction is determined by the structure of the diazo compound and its reactivity. It was shown that in case of usage of 1,3-phenylenebisdiазоний tetrafluoroborate as arylation reagent the reaction proceeds with the formation of monothiоcyanatoarylated products and nucleophilic substitution of other diazo-group by thiоcyanate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Домбровский А. В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна / А. В. Домбровский // Усп. химии. – 1984. – Т. 53, Вып. 10. – С. 1625–1645.
2. Реакции хлористого бифенилдиазония и его производных с непредельными соединениями / Н. И. Ганущак, Б. Д. Гришук, К. Г. Ташук [и др.] // Журн. общ. химии. – 1972. – Т. 42, Вып. 12. – С. 2549–2559.
3. Тетрахлоркупрати біфенілтетразонію в реакціях хлордediaзонування / М. Б. Ляхович, І. С. Федорович, М. Д. Обушак [та ін.] // Вісник Львівського ун-ту [Серія: хімія]. – 1992. – Вип. 32. – С. 113–116.
4. Комплексы хлорида меди (II) с 4,4'-бисдиазонийдиарил дихлоридами. Их превращение в 4,4'-хлордиарилы и взаимодействие с непредельными соединениями / Н. Д. Обушак, И. С. Федорович, М. Б. Ляхович [и др.] // Журн. орг. химии. – 1996. – Т. 32, Вып. 10. – С. 1522–1527.
5. Хлорарилування непредельных соединений 4,4'-бисдиазоний-3,3'-дихлордифенилметан дихлоридом / И. С. Федорович, Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович [и др.] // Журн. орг. химии. – 1996. – Т. 32, Вып. 3. – С. 400–402.
6. О взаимодействии солей м-фениленбисдиазония с непредельными соединениями / Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак, А. И. Лесюк [и др.] // Журн. орг. химии. – 1997. – Т. 33, Вып. 4. – С. 490–493.
7. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський [та ін.] // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2008. – Т. 6, Вип. 3(23). – С. 16–32.
8. Ганущак Н. И. Взаимодействие акрилатов с 4,4'-тетразонийдиарилами и О,О-диалкилдитиофосфатами калия / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, И. С. Федорович // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, №9. – С. 970–972.

Поступило до редакції 17.05.2012 р.

Б. М. Петрушка, В. С. Барановський, Б. Д. Гришук
Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка

УДК 547.53:311.37

РЕАКЦІЇ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТІВ АРИЛДІАЗОНІЮ З МАЛЕЇНОВИМ ТА ЦИТРАКОНОВИМ АНГІДРИДОМ У ПРИСУТНОСТІ РОДАНІД-АНІОНІВ

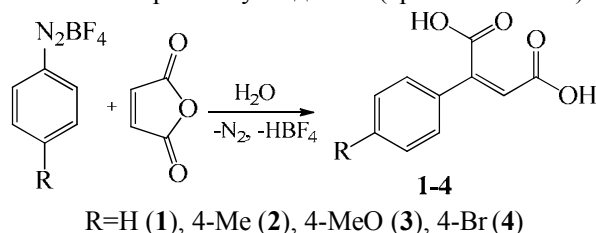
Ненасичені дикарбонові кислоти та їх похідні на сьогоднішній день епізодично досліджені лише в реакції Меервейна [1, 2] і практично не вивчені в реакції аніонарилування [3]. Зокрема, в роботах Х. С. Рондестведта [4–6] досліджено взаємодію хлоридів арилдіазонію з малеїновою кислотою, а також її естерами, динітрилом та імідом. Встановлено, що при рН середовища 3–4 утворюються продукти

арилування малеїнової кислоти з одночасним декарбоксилюванням однієї карбоксильної групи – арилзаміщені коричні кислоти, а при pH ~1-2 – продукти хлорарилування – 2-хлоро-3-арилбутандіові кислоти. Слід зазначити, що проведення реакції в ацетоновому середовищі сприяє проходженню процесу хлорарилування. У випадку естерів малеїнової кислоти та малеїдинітрилу виділені лише продукти арилування з виходами ~50% [4, 5], а малеїнімід в умовах реакції Мервейна утворює 3-арил-1*H*-пірол-2,5-діони (25-55%), тобто арилування відбувається без розкриття циклу [6].

З метою вивчення впливу карбонільних груп ангідридного фрагменту на активацію подвійного зв'язку в молекулах ненасичених сполук, нами в реакції тїоціанатоарилування досліджені ангідриди малеїнової та цитраконової кислот.

Аналіз структури даних ангідридів вказує на можливість проходження їх реакцій з ароматичними солями діазонію в присутності роданід-аніонів за кількома маршрутами: приєднання арильного радикалу до атома карбону подвійного зв'язку (арилування), приєднання арильного радикалу та родан-групи до кратного карбон-карбонного зв'язку (тїоціанатоарилування, ізотїоціанатоарилування) та аналогічні маршрути, які додатково супроводжуються розкриттям ангідридного циклу. Окрім цього, молекула цитраконового ангідриду не є симетричною за рахунок наявності метильної групи, зв'язаної з ненасиченим фрагментом. Тому, приєднання арильного радикалу до кратного карбон-карбонного зв'язку можливе як у α -, так і β -положення, внаслідок їх нееквівалентності.

Нами встановлено, що в умовах реакції тїоціанатоарилування, тетрафлуороборати арилдіазонію взаємодіють з малеїновим ангідридом у водно-ацетоновому (1:2) середовищі з виділенням азоту діазогрупи і утворенням продуктів арилування – 2-арил-2-бутендіових (арилмалеїнових) кислот (**1-4**) за схемою:



Реакція відбувається при $-15 \div 10^\circ\text{C}$, у присутності каталізатора – тетрафлуороборату купруму (II). Оптимальне співвідношення реагентів: сіль арилдіазонію – малеїновий ангідрид – тетрафлуороборат купруму (II) складає 1,2 : 1 : 0.1. Виходи продуктів арилування в досліджених умовах становлять 39-56% в розрахунку на малеїновий ангідрид.

Структура одержаних продуктів підтверджена даними ІЧ, ЯМР ^1H та масс-спектроскопії. ІЧ спектр сполуки (**1**) містить смуги поглинання карбонільної (1728 і 1712 см^{-1}) групи, кратного карбон-карбонного зв'язку ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1628 см^{-1} , $\delta_{\text{C}=\text{C}}$ при 864 см^{-1}). Ароматичне ядро характеризується смугами валентних – $\text{C}=\text{C}$ – коливань (1582 см^{-1}) і деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$ (752 см^{-1}). Аналіз ІЧ спектру засвідчує відсутність у структурі продукту реакції родан-групи у жодній з її ізомерних форм (характеристичні смуги поглинання в ділянці $2170\text{-}2140$ (ν_{SCN}) і $2080\text{-}2040$ (ν_{NCS}) не спостерігаються). Крім цього, широка смуга з максимумом при 3432 см^{-1} вказує на наявність в структурі досліджуваного продукту гідроксигруп, зв'язаних між собою водневими зв'язками, а прояв двох максимумів в ділянці характеристичних частот карбонільної групи – на несиметричність молекули за рахунок приєднання арильного фрагменту.

ЯМР ^1H спектр 2-феніл-2-бутендіової кислоти (**1**) характеризується сигналами протонів ароматичних ядер (мультиплет в ділянці $7.41\text{-}7.25$ м.ч.) та протона метинової групи малеїнового фрагменту (синглет при 6.19 м.ч.). Протони ОН-груп карбоксильних фрагментів резонують в ділянці слабого поля ($13\text{-}12$ м.ч.).

Таким чином, основними продуктами реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію з малеїновим ангідридом у присутності роданід-аніонів є 2-арил-2-бутендіові кислоти, тобто взаємодія відбувається за маршрутом реакції арилування з одночасним розкриттям ангідридного циклу. При проведенні реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію з малеїновим ангідридом у відсутності роданіду калію одержані 2-арил-2-бутендіові кислоти (**1-4**), що підтверджує запропонований маршрут реакції.

Дослідження складу та ідентифікація продуктів реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію з цитраконовим ангідридом у присутності роданіду калію проведено методами ІЧ, ЯМР ^1H і хромато-мас-спектроскопії.

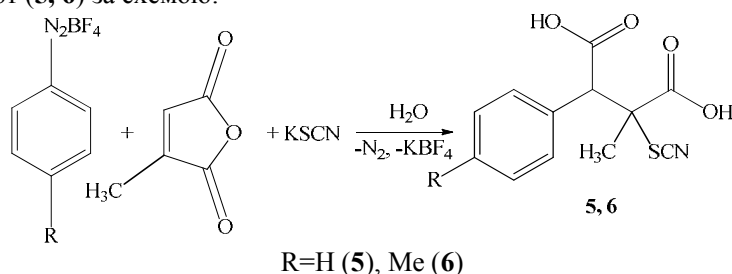
В ІЧ спектрі сполуки (**5**) спостерігаються характеристичні смуги поглинання тїоціанатної (2156 см^{-1}) і карбонільної (1676 і 1660 см^{-1}) групи. Ароматичне ядро характеризується смугами валентних – $\text{C}=\text{C}$ – коливань (1588 см^{-1}) і деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$ (756 см^{-1}). Широка смуга з максимумом при 3428 см^{-1} вказує на наявність в структурі досліджуваного продукту гідроксигруп, зв'язаних між собою водневими зв'язками.

Мас-спектр сполуки (**5**) визначає її молекулярну масу ~ 265 . Враховуючи структури можливих продуктів реакції, найбільш ймовірною молекулярною формулою є $C_{12}H_{11}NO_4S$, що відповідає продукту тіоціанатоарилування цитраконового ангідриду з одночасним гідролізом ангідридного фрагменту.

ЯМР 1H спектр, в якому спостерігаються сигнали протонів ароматичного фенільного ядра (мультиплет при 7.46-7.15 м.ч.), метинової групи, зв'язаної з тіоціанатною (триплет при 4.19 м.ч.) і метильної групи цитраконового фрагменту (синглет при 1.80 м.ч.), підтверджує структуру продукту тіоціанатоарилування (**5**). Тобто, з двох можливих структур – 2-тіоціанато-2-метил-3-фенілбутандіової кислоти і 2-тіоціанато-3-метил-3-фенілбутандіової кислоти, – одержаним експериментальним даним відповідає перша структура.

Отже, приєднання арильного радикалу відбувається до атома карбону метинової групи, який, крім цього, є більш стерично доступним. Такий характер приєднання узгоджується з радикальним механізмом реакції аніонарилування [3], оскільки утворений арилалкільний радикал в даному випадку додатково стабілізується метильною групою.

Нами встановлено, що тетрафлуороборати арилдіазонію взаємодіють з цитраконовим ангідридом в присутності роданіду калію у водно-ацетоновому (1:2) середовищі з утворенням продуктів тіоціанатоарилування і одночасного гідролізу ангідридного фрагменту – 2-тіоціанато-2-метил-3-арилбутандіових кислот (**5**, **6**) за схемою:



Реакція тіоціанатоарилування відбувається в аналогічних умовах, що і у випадку малеїнового ангідриду, а виходи продуктів тіоціанатоарилування становлять 58-64% в розрахунку на цитраконовий ангідрид. Виходи, константи, дані ІЧ та ЯМР 1H спектрів синтезованих сполук (1-6) представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Виходи, температури плавлення, характеристика ІЧ і ЯМР 1H спектрів 2-арил-2-бутендіових кислот (1-4) та 2-тіоціанато-2-метил-3-арилбутандіових кислот (5, 6)

№	Вихід, %	$T_{пл.}, ^\circ C$	Формула	ІЧ спектр, (ν, cm^{-1})		Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.
				C=O	SCN	
1	48	132**	$C_{10}H_8O_4$	1728, 1712	-	13.04 с, 11.99 с (2H, COOH); 7.41-7.25 м (5H, C_6H_5); 6.19 с (1H, =CH)
2	54	141	$C_{11}H_{10}O_4$	1724, 1704	-	12.87 с, 11.74 с (2H, COOH); 7.14 с (4H, C_6H_4); 6.13 с (1H, =CH); 2.30 с (3H, $n-CH_3$)
3	39	159	$C_{11}H_{10}O_5$	1736, 1720	-	13.01 с, 12.17 с (2H, COOH); 7.26 д, 7.08 д (4H, C_6H_4); 6.21 с (1H, =CH); 3.75 с (3H, $n-CH_3O$)
4	56	177	$C_{10}H_7BrO_4$	1728, 1696	-	12.94 с, 11.88 с (2H, COOH); 7.50 д, 7.29 д (4H, C_6H_4); 6.16 с (1H, =CH)
5	58	159	$C_{12}H_{11}NO_4S$	1676, 1660	2156	13.08 с, 11.66 с (2H, COOH); 7.46-7.15 м (5H, C_6H_5); 4.19 т (1H, -CH-Ar); 1.80 с (3H, CH_3)
6	64	168	$C_{13}H_{13}NO_4S$	1684, 1668	2160	13.21 с, 11.75 с (2H, COOH); 7.16 с (4H, C_6H_4); 4.21 с (1H, -CH-Ar); 2.28 с (3H, $n-CH_3C_6H_4$); 1.79 с (3H, CH_3)

* Речовини перекристалізовані з дихлорометану (хлористого метилену) CH_2Cl_2

** Дані літератури [8] $T_{пл.} = 129-131^\circ C$.

Особливістю реакційної здатності малеїнового ангідриду в реакціях з ароматичними діазосполуками в присутності нуклеofilів є домінуючий маршрут утворення арильованих похідних, який може реалізовуватися за рахунок елімінування введеного нуклеofilу на стадії адукту аніонарилування або трансформації арилалкільного радикалу шляхом відщеплення протона. З огляду на суттєвий електроноакцепторний вплив двох карбонільних груп на кратний карбон-карбонів зв'язок та симетричність молекули малеїнового ангідриду більш ймовірним вбачається другий напрямок, тобто стабілізація проміжного інтермедіату – циклічного арилалкільного радикалу досягається внаслідок розкриття ангідридного циклу. Одержані дані підтверджують висновок про вплив структури проміжних інтермедіатів реакції тіоціанатоарилування цитраконового ангідриду – арилалкільних радикалів на процес подальшого приєднання тіоціанат-нуклеofilу. Стабілізація цих радикалів забезпечується за рахунок

метальних груп біля радикального центру, що має місце у випадку цитраконового ангідриду і забезпечує подальші їх перетворення в напрямку процесів приєднання.

Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук (1-6) записані у вигляді суспензії у вазеліновій олії на спектрометрі SPECORD M80 в діапазоні 4000-400 cm^{-1} . Спектри ЯМР ^1H отримані в DMSO-d_6 та $\text{DMSO-d}_6 + \text{CCl}_4$ на приладі Varian Mercury (400 МГц), зовнішній стандарт – ТМС. Мас-спектри зареєстровані на хромато-мас-спектрометрі Agilent 6850/5973 N. Елементний аналіз проводили за стандартними методиками. Дані елементного аналізу відповідають брутто-формулам.

Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках Silufol UV-254 (елюенти - бензол : дихлорометан : метанол (3:3:1), бензол : дихлорометан : ацетон (4:3:1)).

2-Феніл-2-бутендіова кислота (1). До 3.9 г (0.04 моль) малеїнового ангідриду і 1.4 г (0.004 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 120 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали при перемішуванні 80 г (0.042 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при температурі $-14 \div -12^\circ\text{C}$ впродовж 45 хв. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 50 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки етеру до залишку додавали 20 мл петролейного ефіру (фракція $40-60^\circ\text{C}$), в результаті чого відбувалася його кристалізація. Після перекристалізації з дихлорометану одержали 3.6 г (48%) сполуки (1) у вигляді безбарвних кристалів з $T_{\text{пл.}} = 132^\circ\text{C}$. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 1728, 1712 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч.): 13.04 с, 11.99 с (2H, COOH); 7.41-7.25 м (5H, C_6H_5); 6.19 с (1H, =CH).

Аналогічно одержували сполуки 2-4.

2-Тіоціанато-2-метил-3-фенілбутандіова кислота (5). До 2.3 г (0.02 моль) цитраконового ангідриду, 2.4 г (0.025 моль) роданіду калію і 0.9 г (0.0025 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали при перемішуванні 4.8 г (0.025 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при температурі $-15 \div -13^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 50 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки етеру до залишку додавали 10 мл петролейного ефіру (фракція $40-60^\circ\text{C}$), в результаті чого відбувалася його кристалізація. Після перекристалізації з дихлорометану одержали 3.0 г (58%) сполуки (5) у вигляді безбарвних кристалів з $T_{\text{пл.}} = 159^\circ\text{C}$. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S}$. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 1676, 1660 (C=O), 2156 (SCN). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч.): 13.08 с, 11.66 с (2H, COOH); 7.46-7.15 м (5H, C_6H_5); 4.19 т (1H, $-\text{CH}-\text{Ar}$); 1.80 с (3H, CH_3).

Аналогічно одержана сполука 6.

РЕЗЮМЕ

Досліджено взаємодію тетрафлуороборатів арилдіазонію з малеїновим та цитраконовим ангідридами в умовах реакцій Меєрвейна та тіоціанатоарилування. Встановлено, що основним напрямком проходження реакції є утворення продуктів арилювання малеїнового та тіоціанатоарилування цитраконового ангідриду з одночасним гідролізом ангідридного фрагменту.

РЕЗЮМЕ

Исследовано взаимодействие тетрафтороборатов арильдиазония с малеиновым и цитраконовым ангидридами в условиях реакций Меервейна и тиоцианатоарилрования. Установлено, что основным направлением прохождения реакции является образование продуктов арильирования малеинового и тиоцианатоарилрования цитраконового ангидрида с одновременным гидролизом ангидридного фрагмента.

SUMMARY

The interaction of aryl diazonium tetrafluoroborates with maleic and citraconic anhydride in Meerwein and thiocyanatoarylation reactions was studied. It was found that the main direction of the reaction is the formation of arylation product of maleic anhydride and thiocyanatoarylation product of citraconic anhydride with simultaneous hydrolysis of the anhydride group.

ЛІТЕРАТУРА

1. Rondestvedt C. S. Arylation of unsaturated compounds by diazonium salts (the Meerwein arylation reaction) // Organic Reaction.-N.Y.-L.: John Wiley and Sons. – 1976. – Vol. 24. – P. 225–259.
2. Домбровский А. В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна / А. В. Домбровский // Усп. химии. – 1984. – Т. 53. – Вып. 10. – С. 1625–1645.
3. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський [та ін.] // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2008. – Т. 6, Вип. 3(23). – С. 16–32.
4. Rondestvedt C. S. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. II. Arylation of Maleimide by Diazonium Salts/ C. S. Rondestvedt Jr., O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, N. 8. – P. 2313–2315.

5. Rondestvedt C. S. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. VII. The Meerwein Reaction. V.¹ Further Arylations of Maleimides. Ultraviolet Spectra of Arylmaleimides, Arylmaleic Anhydrides and Arylmaleo- and Fumaronitriles / C. S. Rondestvedt Jr., M. J. Kalm, O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78, N. 23. – P. 6115–6120.
6. Vogl O. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. VI. The Meerwein Reaction. IV. The Stereochemistry of the Arylation of Maleic and Fumaric Acid Derivatives / C.S. Rondestvedt, Jr., O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78, N. 15. – P. 3799-3803.
7. Cleland G.H. The Meerwein in amino acid synthesis. I. α -Bromo-o-, m-and p-chlorohydrocinnamic acid and the corresponding chlorophenylalanines; α -Bromo and α -Chlorohydrocinnamamide / G. H. Cleland // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26. – № 9. – P. 3362-3364.
8. Taylor E. C. The Preparation and Identity of Phenylmaleic Acid and Phenylfumaric Acid / E. C. Taylor Jr., E. J. Strojny // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V. 76, N. 7. – P. 1872, 1873.

Поступило до редакції 22.05.2012 р.

М. С. Полутренко

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

УДК 625.85, 665.775:691.58

БАКТЕРИЦИДНА АКТИВНІСТЬ НІТРОГЕНОВІСНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ МОДИФІКОВАНИХ МАСТИК

Надійність та тривалість експлуатації підземних нафтогазопроводів, покритих ізоляційними матеріалами на базі мастикових покриттів, значною мірою залежить від їх біостікості до дії ґрунтових корозійно небезпечних мікроорганізмів. На сьогодні найдієвішим способом захисту від мікробіологічного забруднення ізоляційних покриттів є включення до їх складу інгібіторів корозії (біоцидів) [1-4], які б одночасно виявляли біоцидну дію щодо корозійно активних мікроорганізмів та гальмували електрохімічну корозію металу. Біоцидами можуть виступати як неорганічні сполуки, так і органічні речовини (спирти, феноли, аміни, четвертинні амонійні солі (ЧАС), елементоорганічні речовини, які пригнічують ріст і розвиток мікроорганізмів різних фізіологічних груп. Концентрація неорганічних біоцидів в ізоляційних покриттях сягає до 20% мас., ефективна концентрація органічних речовин складає всього 0.5-1.0% мас. Основною перевагою органічних біоцидів перед неорганічними є висока ефективність дії при мінімальних концентраціях та стійкість біоцидної активності, яка пов'язана, ймовірно, з їх структурою.

В умовах підземного середовища металеві конструкції піддаються корозії внаслідок дії на них асоціації ґрунтових мікроорганізмів: сульфатвідновлювальних (СВБ), вуглеводеньокиснювальних (ВОВ), денітрифікувальних (ДНБ) бактерій.

Практичний інтерес для пригнічення життєдіяльності сульфатвідновлювальних бактерій, як найбільш агресивних серед ґрунтових мікроорганізмів, здебільшого викликають аміни та четвертинні амонійні солі загальної формули $[R_3(R^1)N]^+X^-$, де: R і R¹ – вуглеводневі радикали, X – атом галогену. Біологічна дія четвертинних амонійних солей полягає у тому, що вони порушують структуру клітинних мембран і спричиняють денатурацію білків, а також знижують активність ключових ферментів [4-5].

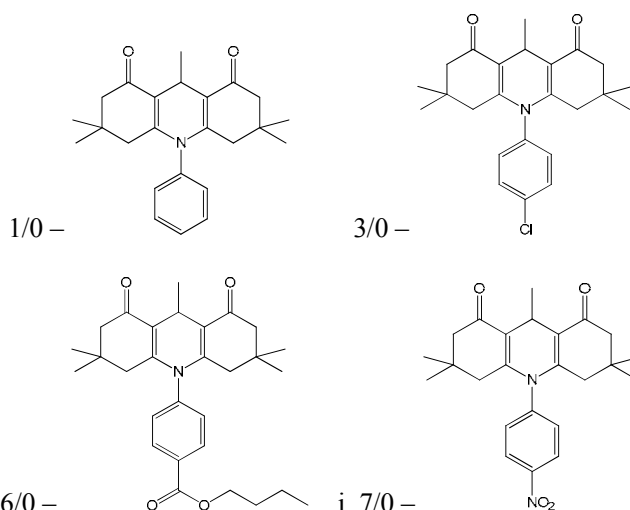
Природа вуглеводневого радикалу в молекулах четвертинних амонійних солей також впливає на їх біоцидну активність. Так, наприклад, збільшення довжини ланцюга до C₁₂ або наявність в молекулах двох C₁₀ – ланцюгів призводить до зниження інгібуючої концентрації з 800 до 100 мг/л. Ще декількома перевагами використання четвертинних амонійних солей як біоцидів є те, що вони забезпечують високий ступінь захисту сталі від корозії в присутності сульфатвідновлювальних бактерій (90-94%), характеризуються високими бактерицидними властивостями, є нетоксичними, відносяться до IV класу безпеки і можуть успішно використовуватися в умовах анаеробної корозії, зумовленої сульфатвідновлювальними бактеріями, не завдаючи шкоди довкіллю [6].

Не зважаючи на широкий асортимент біоцидних добавок, на сьогодні проблема підбору ефективних інгібіторів корозії з біоцидними властивостями й надалі залишається актуальною.

Раніше нами було показано [7-8], що модифікація базової мастики марки МБПД-1 органічними інгібіторами корозії (діаміни, четвертинні амонійні солі, солі нафтових кислот, етаноламін, ненасичені жирні кислоти) дозволяє отримувати бітумно-полімерні мастики з підвищеними адгезійними показниками та покращеними пластифікуючими і гідрофобними властивостями.

Метою даної роботи було вивчення бактерицидної активності органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів, які можуть використовуватися для модифікації мастик на бітумно-полімерній основі.

Предметом проведених досліджень були органічні нітрогеновмісні інгібітори різних класів: «К», «Л», «М», «Н» та похідні діоксодекагідроакридину*:



* Інгібітори 1/0, 3/0, 6/0 і 7/0 синтезовані в лабораторії ІФНТУНГ доц. Калин Т.І.

Акридиновий цикл, відомий як протимікробний фармакофор [9].

З комерційних міркувань назви інгібіторів «К», «Л», «М», «Н» не розкриваються. Доречно зазначити, що інгібітори «К», «Л» і «М» відносяться до четвертинних амонійних солей, інгібітор «Н» на основі поліалкіленгуанідину.

Експериментальна мікробіологічна частина

Методом дифузії в агаризоване середовище, засіяне культурами бактерій, проведено дослідження бактерицидної активності нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів, здатних пригнічувати ріст бактерій згідно ДСТУ 3999-2000.

Випробування проводили у чашках Петрі, простерилізованих у сушильній шафі при 160^{+2}_{-10} °C впродовж 150 ± 5 хв. З фільтрувального паперу нарізали диски діаметром 1 см, розміщували їх у чашках Петрі і стерилізували. Культури бактерій вирощували на м'ясопептонному агарі (МПА) впродовж двох діб. Виготовлення МПА – за ГОСТ 9.082.

Для виготовлення бактеріальних суспензій культури бактерій переносили за допомогою бактеріологічної петлі в окремі пробірки, що містили 10 см^3 стерилізованої води. Концентрація бактеріальних клітин у суспензії складала не менше ніж $2 \cdot 10^6 / \text{см}^3$. Приготовлені суспензії струшували і зливали у рівних об'ємах у стерильну пробірку. При цьому термін використання суспензії не повинен перевищувати 120 ± 5 хв.

Розчини досліджуваних інгібіторів готували в етиловому спирті, рекомендовану концентрацію інгібітора вибирали згідно ГОСТ 9.506 в наступному ряду: 25, 50, 100, 200, 400 мг/дм³, після чого приступали до проведення досліджень.

Конічну колбу ємністю 500 см^3 , яка містила $200\text{--}300 \text{ см}^3$ МПА, поміщали на водяну баню і витримували при 100 ± 2 °C, поки середовище не розтопиться повністю (ГОСТ 9.085). Розтоплене середовище охолоджували до 45 ± 5 °C і заражали суспензією бактерій, стерильною піпеткою вносили 2 см^3 суспензії на 100 см^3 середовища. Далі у стерильні чашки Петрі розливали по 20 см^3 середовища, зараженого суспензією бактерій, і після того як середовище застине, на його поверхні розміщували пінцетом п'ять дисків із фільтрувального паперу. На поверхню кожного диску наносили стерильною градуйованою піпеткою $0,1 \text{ см}^3$ розчинів інгібіторів. Контрольним був розчинник, в якому розчиняли інгібітор, нанесений на поверхню паперового диску. Всі чашки Петрі поміщали у термостат при 28 ± 2 °C і витримували впродовж двох діб. Повторення експерименту трикратне.

Після закінчення випробувань чашки Петрі виймали з термостата і оглядали неозброєним оком, виявляючи зони відсутності росту бактерій навколо паперових дисків, просочених інгібіторами корозії та вимірюючи радіус зони пригнічення. Якщо радіус зони пригнічення росту культур бактерій становив від 1.0 до 1.5 см та більше, то досліджуваний інгібітор вважали біоцидом, і його рекомендували вводити до складу покриття.

Як тест-мікроорганізми були використані вуглеводеньокиснювальні бактерії (ВОБ) та денітрифікувальні бактерії (ДНБ), які були виділені з пошкодженого бітумного покриття магістрального газопроводу «Пасічна-Долина». Для оцінки бактерицидної активності досліджуваних інгібіторів визначали діаметр зон затримки росту мікроорганізмів.

Одержані результати мікробіологічних досліджень (табл. 1) свідчать, що всі досліджувані інгібітори, за винятком інгібітора «К», мають бактерицидну активність. При цьому слід зазначити, що у інгібітора «К» всі чотири вуглеводневі радикали є однаковими з малим числом атомів карбону. При збільшенні вуглеводневого радикалу на чотири атоми карбону при переході від інгібітора «Л» до «М» бактерицидна активність практично не змінилася. Дещо вищою бактерицидною активністю характеризується інгібітор «Н» на основі поліалкіленгуанідину, механізм бактерицидної дії якого подібний до механізму дії четвертинних амонійних солей.

Статистичну обробку результатів проводили з ймовірністю достовірних даних 0.95, число вимірювань 3.

Таблиця 1

Бактерицидна активність нітрогеновмісних інгібіторів відносно суспензії ВОБ та ДНБ бактерій

Інгібітор	Радіус пригнічення росту, мм
«К»	0
«Л»	11.0 ± 0.20
«М»	12.0 ± 0.29
«Н»	13.2 ± 0.19
1/0	15.2 ± 0.21
3/0	18.1 ± 0.19
6/0	20.0 ± 0.20
7/0	14.6 ± 0.20

Серед інгібіторів 1/0, 3/0, 6/0 і 7/0 - похідних діоксодекагідроакридину найвища бактерицидна активність спостерігається для структури 6/0, дещо нижчий рівень характерний для 3/0, практично однакова активність притаманна структурам 1/0 і 7/0, що пов'язано, ймовірно з впливом замісників у фенільному радикалі в позиції N-10.

Аналіз експериментальних даних дає можливість розмістити досліджені інгібітори за ефективністю пригнічення життєдіяльності вуглеводеньокиснювальних і денітрифікувальних бактерій в наступний ряд:

6/0 > 3/0 > 1/0 > 7/0 > «Н» > «М» > «Л».

Як видно з цього ряду, максимальну мікробіологічну стабільність проявляє інгібітор 6/0 на основі діоксодекагідроакридину. В даний час проводяться дослідження зразків базової мастики, модифікованої даним біоцидом, по визначенню фізико-механічних показників та гідрофобності.

Таким чином, результати дослідження бактерицидної активності органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів свідчать про їх поліфункціональність та здатність гальмувати не тільки електрохімічну корозію, а й проявляти біоцидні властивості, за винятком інгібітора «К».

Модифікація базової мастики дослідженими біоцидами дозволяє одержувати біостійкі модифіковані мастики з підвищеними адгезійними характеристиками та гідрофобністю, що відкриває перспективи для їх використання на таких проблемних ділянках траси як заболочені та замулені ґрунти, де найбільший ризик розвитку мікробіологічної корозії, зумовленої анаеробними мікроорганізмами.

РЕЗЮМЕ

Вивчено бактерицидну активність органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії: «К», «Л», «М», «Н» та похідних діоксодекагідроакридину до ВОБ, ДНБ бактерій. Встановлено, що всі досліджувані інгібітори, за винятком інгібітора «К», володіють бактерицидною активністю. За ефективністю пригнічення життєдіяльності ВОБ і ДНБ бактерій, всі досліджувані інгібітори розміщуються в наступний ряд: 6/0 > 3/0 > 1/0 > 7/0 > «Н» > «М» > «Л». Результати дослідження бактерицидної активності органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів свідчать про їх поліфункціональність, здатних гальмувати не тільки електрохімічну корозію, а й проявляти біоцидні властивості, введення яких до складу базової мастики, дозволить отримувати інноваційні біостійкі модифіковані мастики з перспективою використання на проблемних ділянках траси, де найбільший ризик розвитку мікробіологічної корозії.

РЕЗЮМЕ

Изучено бактерицидную активность органических азотсодержащих ингибиторов коррозии: «К», «Л», «М», «Н» и производных диоксодекагидроакридина к воздействию ВОБ, ДНБ бактерий. Установлено, что все исследуемые ингибиторы, за исключением ингибитора «К», обладают бактерицидной активностью. По

эффективности подавления жизнедеятельности ВОБ и ДНБ бактерий, все исследуемые ингибиторы размещаются в следующий ряд: 6/0> 3/0> 1/0> 7/0> "Н"> "М"> «Л». Результаты исследования бактерицидной активности органических азотсодержащих ингибиторов коррозии различных классов свидетельствуют об их полифункциональности, способных тормозить не только электрохимическую коррозию, но и проявлять биоцидные свойства, введение которых в состав базовой мастики, позволит получать инновационные биостойкие модифицированные мастики с перспективой использования на участках трассы, где наибольший риск развития микробиологической коррозии.

SUMMARY

The bactericidal activity of organic corrosion nitrogen-containing inhibitors: "K", "L", "M", "N" and derivatives dioxodekahydroacridine to VOB DNB bacteria was studied. It was found that the all investigated inhibitors, except inhibitor "K", has bactericidal activity. For efficient suppression of life VOB and DNB bacteria, all investigated inhibitors are placed in the following series: 6/0> 3/0> 1/0> 7/0> "N"> "M"> "L". The results of bactericidal activity nitrogen-containing organic corrosion inhibitors of different classes show their polyfunctionality able to inhibit not only electrochemical corrosion, but also exhibit biocide properties, putting them into the base mastic will receive innovative biostable modified mastic with a view of the problematic areas of road where greatest risk of microbiological corrosion.

ЛІТЕРАТУРА

1. Розанова Е. П. Возбудители биогенной сульфатредукции / Е. П. Розанова, Е. С. Кузнецова. – М.: Наука, 1980 – 188 с.
2. Бойченко С. В. Забезпечення біологічної стабільності вуглеводневих палив / С. В. Бойченко, Н. М. Кучма // Вісник НАУ. – 2004. – № 4. – С. 161-164.
3. Hamilton W. A. Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion/ W. A. Hamilton // Ann. Rev. Microbiol. – 1985. – V. 39. – P. 195–217.
4. Андреюк К. І. Мікробна корозія підземних споруд / К. І. Андреюк, І. П. Козлова, Ж. П. Коптева [та ін.]. – К.: Наукова думка, 2005 – 258 с.
5. Козлова І. П. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти / І. П. Козлова, О. С. Радченко, Л. Г. Степура [та ін.]. – К.: Наукова думка, 2008. – 527 с.
6. Пуриш Л. М. Влияние сульфатредуцирующих бактерий на коррозию стали в присутствии ингибиторов / Л. М. Пуриш, И. С. Погребова, И. А. Козлова // Микробиол. журн. – 2002. – Т. 64, № 6. – С. 67–72.
7. Крижанівський Є. І. Забезпечення мікробіологічної стійкості бітумно-полімерного ізоляційного покриття / Є. І. Крижанівський, Я. Т. Федорович, М. С. Полутренко [та ін.] // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2009, №3 (32). – С. 72–79.
8. Пат. 822775 Україна, МПК (2006) C23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб захисту підземних нафтогазопроводів від корозії / Крижанівський Є. І., Федорович Я. Т., Полутренко М. С. Гужов Ю. П., Федорович І. В. ; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. - № а200610107; опубл. 12.05.2008, Бюл.№ 9, 2008 р.
9. Гуцуляк Б. М., Корнілов М. Ю., Мельник М. В. [и др.] // Журн. орг. химии. – 1980. – Т. 16. – С. 1875–1881.
10. ДСТУ 3999-2000.«Покриття захисні полімерні, нафтобітумні та кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість». - Київ.: Держстандарт України, 2001. – 16 с.
11. ГОСТ 9.082. «Единая система защиты от коррозии и старения. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий». Госстандарт СССР, 1987. – 27 с.
12. ГОСТ 9.506 . «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водонефтяных средах. Методы определения защитной способности». Госстандарт СССР, 1990. – 16 с.
13. ГОСТ 9.085 «Единая система защиты от коррозии и старения. Жидкости смазочно-охлаждающие. Методы испытаний на биостойкость». Госстандарт СССР, 1978. – 32 с.

Поступило до редакції 21.08.2012 р.

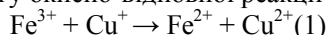
НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

А. Г. Ахметшин, З. І. Янів, Я. В. Панасюк
Тернопільський національний педагогічний університет
ім. Володимира Гнатюка

УДК 543.257

ЕЛЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА РІВНОВАГУ В СИСТЕМІ ФЕРУМ(II) – БРОМОКУПРАТИ.

Незважаючи на великий прогрес в створенні нових методів аналізу, який зв'язаний не тільки із зміщенням акцентів на фізичні методи, але і з постійним удосконаленням апаратури, що використовують з цією метою, пошук нових реагентів для розробки хімічних методик визначення окремих об'єктів триває. Це пояснюється відсутністю необхідності у використанні складної і дорогої апаратури при застосуванні хімічних методів. Ферум належить до числа важливих як в технічному, так і біологічному плані елементів, тому його визначення в різних об'єктах відрізняється такою ж різноманітністю, зумовленою не лише природою об'єктів, в яких відбувається визначення, але й різними вимогами до чутливості, селективності, швидкості визначення, складності методу, доступності, вартості і якості реагентів та апаратури. В даній роботі об'єктом дослідження вибрана реакція між компонентами систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$. Стандартна величина редокс-потенціалу системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дорівнює +0.77 В, а системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ – +0.17 В. За правилами визначення напрямку перебігу окисно-відновної реакції вона буде відбуватися так:



При застосуванні цієї реакції з аналітичною метою виникає ряд суттєвих проблем. Для кількісного визначення процес потрібно проводити в сильноокислому середовищі, тому що солі феруму (III) сильно гідролізують при підвищенні рН вище 1. Йони купруму (I) швидко окиснюються при зберіганні у водних розчинах або диспропорціують, що неприпустимо при використанні таких розчинів як титрантів. Метою даної роботи є пошук умов, за яких вище вказана реакція кількісно відбувається в зворотному напрямку. В багатьох попередніх дослідженнях [1-8], доведено, що хлориди або броміди при високих концентраціях сильно підвищують окиснювальну здатність Cu^{2+} . Ця властивість використана для розробки оригінальних методик одночасного визначення кількох катіонів важких металів в водних розчинах без їх розділення за допомогою сульфуровмісних органічних реагентів. В роботах [9-10] розчин CuSO_4 вперше був використаний як титрант для амперметричного і потенціометричного визначення феруму(II) і встановлено, що на рівновагу процесу (1) суттєво впливають броміди, рН розчину і температура. Крім того виявлено, що присутність молібдату як каталізатора значно покращує результати визначення. Ретельне дослідження впливу саме цих чинників нами проведено в даній роботі. Спочатку вивчена електрохімічна поведінка розчинів солей купруму та феруму на фоні броміду калію. Вольтамперограми розчинів одержані з використанням установки, схема якої представлена на рис. 1.

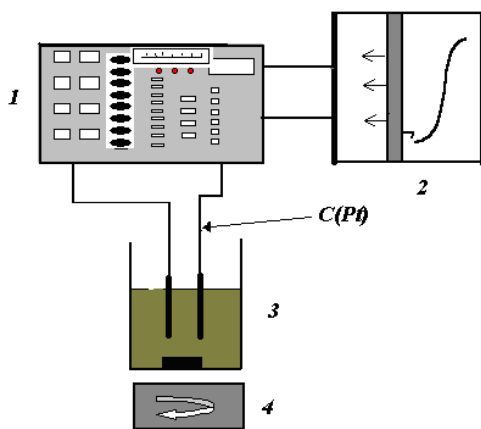


Рис.1. Схема установки для вольтамперометричних досліджень: 1 -полярограф ПУ-1; 2 - самопишучий потенціометр ЛКД-4; 3 - електрохімічна комірка ; 4 - магнітна мішалка

Залежність сили струму для розчинів солей феруму (II, III) і купруму в електрохімічній комірці від різниці потенціалів досліджували в області 0–0.8 В при її розгортанні в анодну область. Електродом порівняння був насичений каломельний електрод, а індикаторним – графітовий.

Встановлено, що Cu^{2+} відновлюється на графітовому електроді у присутності бромід-іонів (рис. 2), а висота катодної хвилі пропорційна концентрації йонів Cu^{2+} . Зі збільшенням концентрації бромід-іонів відновлення йонів Cu^{2+} на індикаторному електроді полегшується, чим пояснюється зміщення потенціалу напівхвилі катодного процесу відновлення в анодну область (рис. 3). Зниження висоти площадки катодної хвилі при високій концентрації бромідів (4 моль/л) пояснюється зменшенням коефіцієнта активності і зниженням швидкості дифузії бромокупратів (II), внаслідок зростання негативного заряду комплексних йонів, які дифундують проти градієнту потенціалу. Аналіз кривих (рис. 2 і 3) дозволяє зробити висновок про можливість використання розчинів солей купруму (II) як амперометричних титрантів при титруванні без накладання різниці потенціалів на електроди комірки, що дозволяє суттєво спростити амперометричну установку (рис. 4).

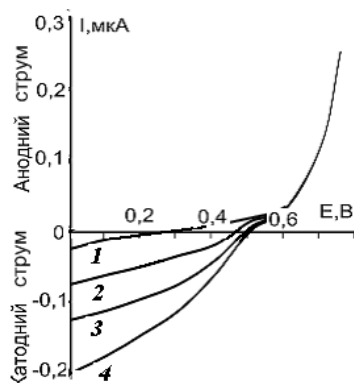


Рис.2. . Вольтамперограми розчинів Cu^{2+} : 1 – фон (4 моль/л NaBr); 2 – $4 \cdot 10^{-5}$; 3 – $8 \cdot 10^{-5}$; 4 – $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

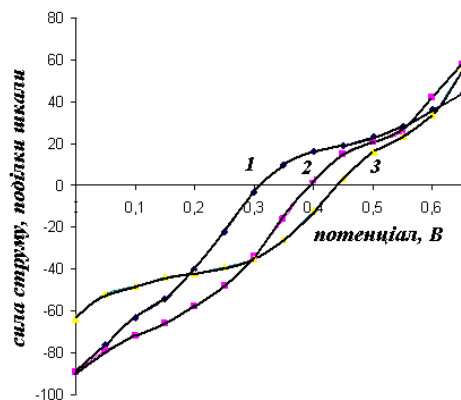


Рис.3. Вольтамперограми розчинів $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л Cu^{2+} на фоні NaBr таких концентрацій: 1 – 1; 2 – 2.5; 3 – 4 моль/л

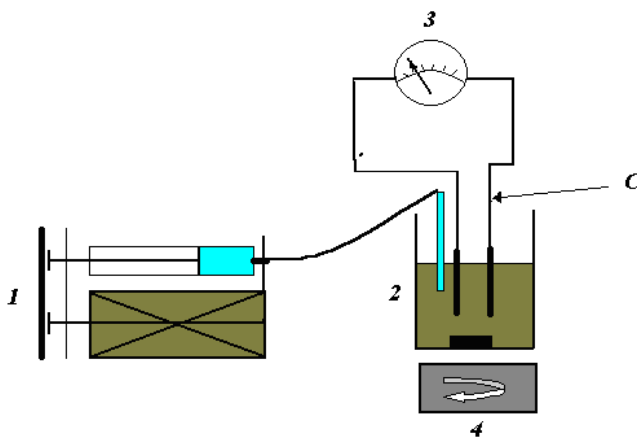


Рис.4. Схема спрощеної установки для амперометричного титрування: 1 – дозатор медичний; 2 – електрохімічна комірка; 3 – мікроамперметр; 4 – магнітна мішалка

В роботі були відтитровані потенціометричним і амперометричним методом розчини солей феруму (II) різної концентрації при різних концентраціях бромідів і pH розчинів. Кислотність розчинів (pH) регулювалась додаванням ацетатного буфера. Титрування можна виконувати при різних значеннях накладеної різниці потенціалів на електродну систему. Так, з рис. 5 видно, що одновалентний купрум також є електродноактивним. При потенціалі 0.3 В починається його окиснення, а при 0.6 В спостерігається площадка дифузійного струму. Тому, при 0.6 В і вище здійснювати титрування можна за струмом окиснення бромокупратів (I), але таке титрування має ряд незручностей. По-перше, при таких високих концентраціях бромідів відбувається їх окиснення, а високий фоновий струм, внаслідок проходження цього процесу, буде додаватися до високих значень конденсаторного струму при цих потенціалах. Крива титрування буде мати Γ -подібну форму, тобто струм буде зростати під час титрування, тому що при проходженні реакції буде утворюватися бромокупрат (I), який є електродноактивним. Це також недолік методики, особливо коли вимірювання сили струму обмежується можливостями електровимірювального

приладу. До того ж, необхідність створення певної різниці потенціалів між електродами не дозволяє здійснити назване вище спрощення установки. Йони феруму (II і III) в цих умовах виявилися електронопасивними, тому амперометричне титрування проводили при нульовому значенні потенціалу з індикаторним графітовим електродом. Потенціометричні вимірювання і потенціометричне титрування проводили на приладі, схема якого представлена на рис. 6.

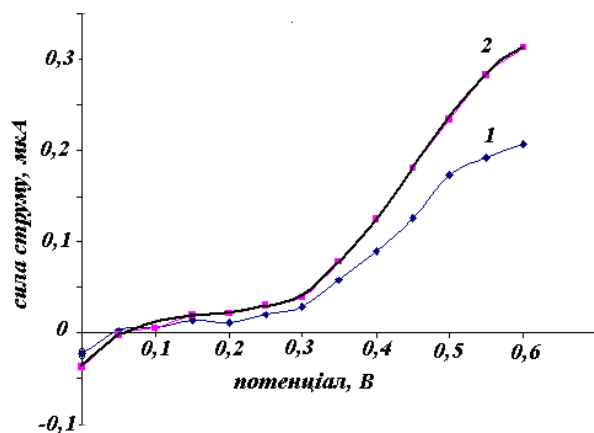


Рис.5. Вольтамперограми (різниця між струмом цих розчинів і струмом фону) розчинів Cu^+ на фоні 4М KBr при таких концентраціях Cu^+ : 1 – $8 \cdot 10^{-5}$; 2 – $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

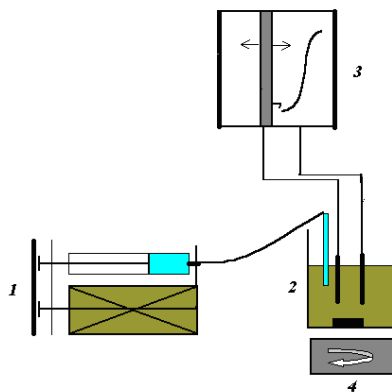


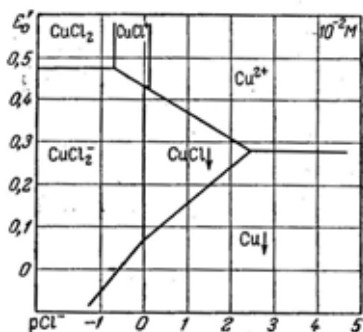
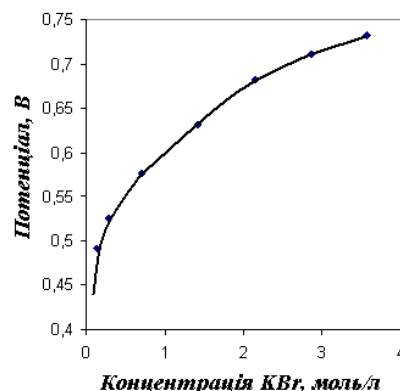
Рис.6. Схема установки для потенціометричних досліджень: 1 – дозатор медичний; 2 – електрохімічна комірка; 3 – самопишучий потенціометр ЛКД-4; 4 – магнітна мішалка.

Електрохімічна комірка для потенціометричного дослідження складалася з платинового (індикаторного) електрода та хлоридсрібного електрода порівняння. Замість самописця ЛКД-4 іноді використовували рН-метр-мілівольтметр рН-150, а результати вимірювання фіксували через певні проміжки часу.

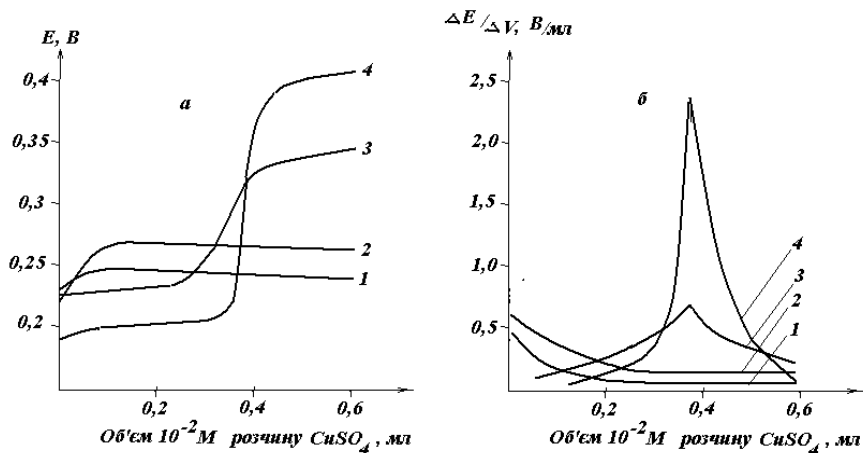
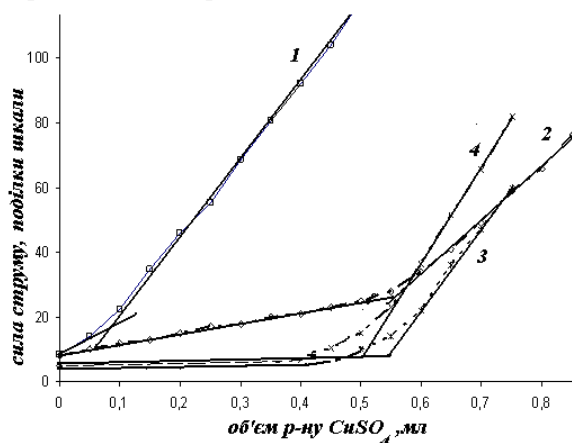
Для того, щоб реакція проходила в потрібному напрямку, необхідно таке співвідношення потенціалів, коли редокс-потенціал системи, де знаходиться вибраний нами окисник, був би значно більшим, ніж потенціал другої системи. В реакції, що вивчається, потрібно збільшити потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ і зменшити потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. З рівняння Нернста:

$$\phi = \phi_0 + 0.059 \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

видно, що для зміни потенціалу потрібно змінити співвідношення концентрацій окисненої і відновленої форми в даній системі. Шарло [11] (рис. 7) показує, що потенціал в системі $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ залежить від концентрації хлоридів в розчині і зумовлене тим, що хлорокупрати (I) стійкіші ніж хлорокупрати (II). Можна було припустити, що у присутності бромідів система $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ буде поводити себе подібно. Для підтвердження, нами були виміряні потенціали цієї системи у присутності броміду калію різної концентрації. Водневий показник (рН=5) підтримували додаванням буферного розчину. Загальний об'єм електроліту складав 25 мл. Результати вимірювання представлені на рис. 8.


 Рис. 7. Діаграма потенціал – pCl для купруму

 Рис. 8. Залежність потенціалів системи Cu^{2+}/Cu^{+} від концентрації KBr

Одержані дані свідчать, що зростання концентрації бромідів викликає значне збільшення редокс-потенціалу системи Cu^{2+}/Cu^{+} , а це супроводжується посиленням окисної здатності Cu^{2+} . На рис. 9 представлені результати потенціометричного титрування 224 мкг Fe^{2+} на фоні різних концентрацій броміду калію. Визначення стає можливим тоді (криві 3 і 4), коли потенціал даної системи стає більшим ніж потенціал системи Fe^{3+}/Fe^{2+} . Зі збільшенням різниці між потенціалами цих двох систем (ЕРС реакції) зростає величина стрибка на кривій титрування звичайної форми і висота піка на диференційній кривій (рис. 9б).


 Рис. 9. Криві потенціометричного титрування 0,224 мг Fe^{2+} розчином $CuSO_4$ в звичайній (а) та диференційній (б) формі при різних концентраціях KBr : 1 – 0,16; 2 – 0,8; 3 – 2,0; 4 – 4,0 моль/л

 Рис. 10. Амперометричне титрування розчину $8 \cdot 10^{-5} M Fe^{2+}$ розчином $10^{-2} M CuSO_4$ на фоні $4M$ розчину KBr ($pH=5,5$) при таких концентраціях KBr (моль/л): 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4, 5 – 4

Серія кривих амперометричного титрування рис. 10 також демонструє вплив концентрації бромід-іонів на характер хімічного процесу в розчині, що титрується. pH розчинів в усіх випадках створено найбільш оптимальним для реакції. Одержані результати показують, що зі збільшенням концентрації

бромід-йонів окиснення феруму (II) стає більш кількісним. При малих концентраціях бромідів окисно-відновна реакція взагалі не відбувається (крива 1).

Наступний чинник, дія якого перевірялась в даній роботі, це була концентрація йонів гідроксонію. На рис. 11 представлені результати, де потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при еквімолярному співвідношенні окисника і відновника був виміряний при різних значеннях рН, але при максимальній концентрації броміду калію (4 моль/л). Характер даної залежності дуже добре корелює з результатами, наведеними в монографії Лайтинена [12]. Схема діаграми, яку він представляє, приведена на рис. 12.

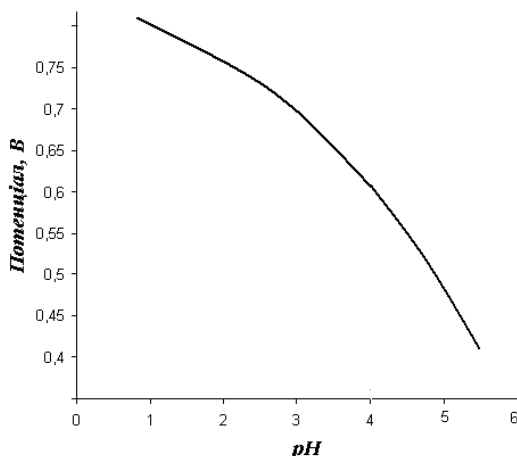


Рис. 11. Залежність потенціалу системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ від рН розчину

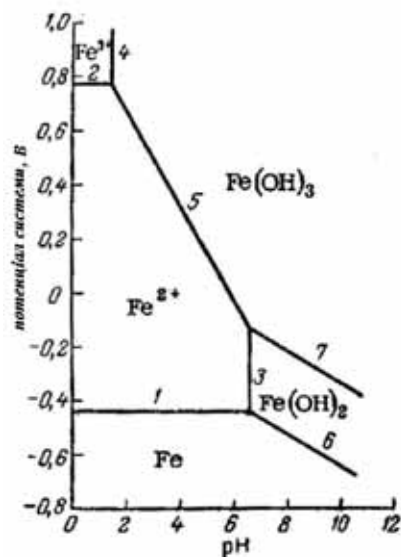


Рис. 12. Діаграма потенціал – рН для феруму

Одержані результати легко пояснюються. З діаграми рис. 12 [12] видно, що потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ зменшується зі зменшенням концентрації йонів гідроксонію в розчині. Причиною цього є велика різниця в розчинності гідроксидів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Якщо навіть припустити, що в умовах визначення ці гідроксиди утворюються одночасно, тоді

$$[\text{Fe}^{3+}] = \text{ДР}_1 / (10^{\text{рН}-14})^3, \text{ а}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \text{ДР}_2 / (10^{\text{рН}-14})^2$$

де ДР_1 і ДР_2 – добутки розчинності, відповідно, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Потенціал системи дорівнює

$$\varphi = 0.77 + 0.058 \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}].$$

Якщо підставити значення концентрацій, знайдені через добутки розчинності, отримаємо вираз

$$\varphi = 0.77 + 0.058 \lg \text{ДР}_1 / (\text{ДР}_2 \cdot 10^{\text{рН}-14}),$$

з якого видно, що чим вищий рН розчину, тим менший потенціал системи, тим відповідно слабший її окисник і сильніший відновник. Насправді, вплив рН значно суттєвіший, тому що в кислих розчинах $\text{Fe}(\text{OH})_2$ практично не утворюється. Така зміна потенціалу даної системи дозволяє проводити реакцію (1) в зворотному напрямку.

Потенціал системи, яка містить йони Fe^{2+} , при додаванні до неї розчину CuSO_4 , зростає в незначній мірі (рис. 13а, крива 1), що свідчить про рівність потенціалів обох систем. В кислому середовищі, в якому здійснюється титрування, потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ досить високий. З рис. 11 можна визначити цей потенціал (при рН 2.7 він дорівнює ~0.7 В). Величина потенціалу системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в цих умовах складає 0.73 В (рис. 8). В даному випадку ми порівнюємо величини потенціалів систем, в той час як криві рис. 13а показують нам зміну ЕРС електрохімічної комірки, але ці криві дозволяють нам спостерігати зміну потенціалів обох систем при зміні умов титрування. Відомо, що частина кривої до точки еквівалентності визначається зміною потенціалу системи, яка титрується, а після цього моменту – зміною потенціалу системи титранта. Отже, при зростанні рН потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ сильно зменшується, що видно за зниженням ЕРС на початку титрування ($\Delta E = 0.2$ В), а незначне зниження кінцевих гілок кривих титрування демонструє значно слабше зменшення потенціалу системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($\Delta E = 0.05$ В). Це супроводжується збільшенням стрибка потенціалу на кривих титрування звичайної форми (рис. 13а) і висоти піка на диференційних кривих (рис. 13 б). На залежності висоти піка кривих диференційного титрування від рН розчину (рис. 14) є максимум при переході від кислого середовища до лужного. Саме в цих умовах починається гідроліз солей двоцвального феруму, чим і пояснюється такий характер залежності в даній області рН.

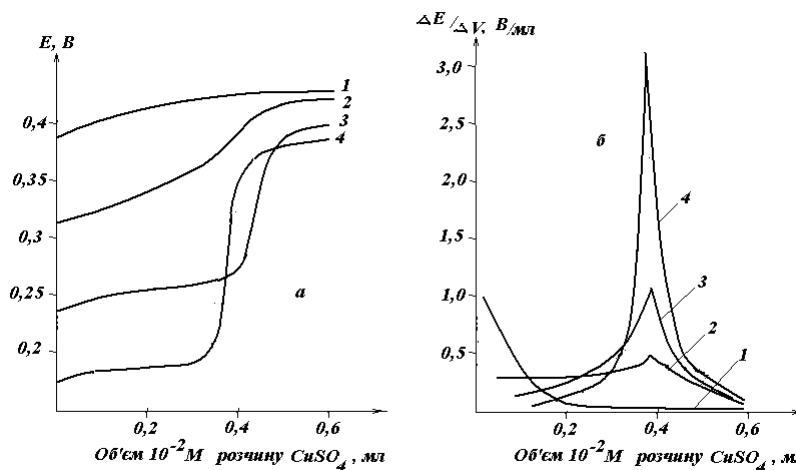


Рис.13. Криві потенціометричного титрування 0.224 мг Fe^{2+} розчином CuSO_4 в звичайній та диференційній формі при різних рН розчину: 1 – 2.7; 2 – 3.89; 3 – 4.68; 4 – 5.78

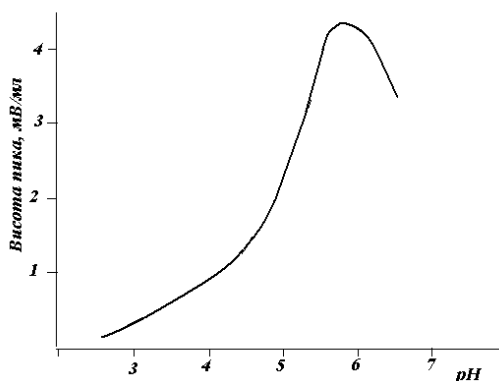


Рис.14. Залежність висоти піка на диференційній кривій потенціометричного титрування Fe^{2+} від рН розчину

На рис.15 представлені криві амперометричного титрування однакових кількостей солей Fe^{2+} при різних значеннях рН розчинів. При додаванні титранту (Cu^{2+}), який в даних умовах є електроодноактивним, підвищення сили катодного струму вказує на не кількісний характер проходження хімічної реакції між йонами Fe^{2+} і Cu^{2+} . Отже, підвищення рН сприяє повному окисненню Fe^{2+} (при рН 5.5 гілка кривої титрування до точки еквівалентності практично горизонтальна). Для того, щоб краще спостерігати вплив рН, концентрація бромідів була взята максимальною.

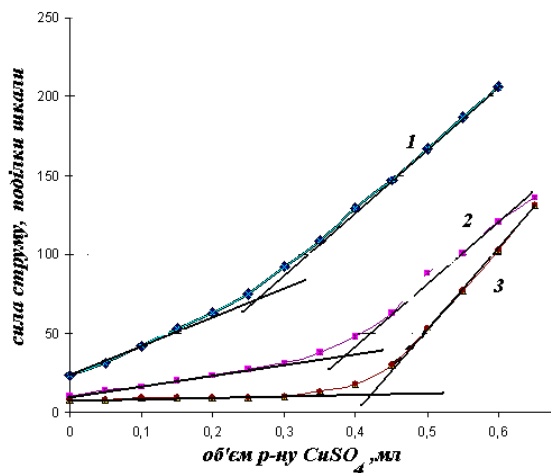


Рис.15. Амперометричне титрування розчину $8 \cdot 10^{-5} \text{ M Fe}^{2+}$ розчином 10^{-2} M CuSO_4 на фоні 4 M розчину KBr при таких значеннях рН: 1 – 3.5; 2 – 4.5; 3 – 5.5

Відомо, що гідроліз солей посилюється з підвищенням температури, тому можна було передбачити, що підвищення температури впливатиме подібно до рН. Крім того, з підвищенням температури швидкість

всіх процесів зростає. Швидше встановлюється стан рівноваги, і стрибок потенціалів на кривій титрування повинен бути чіткішим. Для вивчення впливу температури фоном був 4 М КВг, додавали буферний розчин (рН = 4.68), пробу нагрівали до певної температури (20, 40, 50, 60, 70°C), на водяній бані. Після цього вводили розчин сульфату феруму, що містив 224 мкг Fe^{2+} і відразу починали титрувати. Результати титрування підтверджують зроблені припущення (рис. 16 а,б). З підвищенням температури від 20°C до 70°C редокс-потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ зменшився на 170 мВ, а системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ навпаки зріс на 60 мВ. Останнє ймовірно пояснюється кінетичним чинником: зростанням швидкості утворення бромокупратів (I).

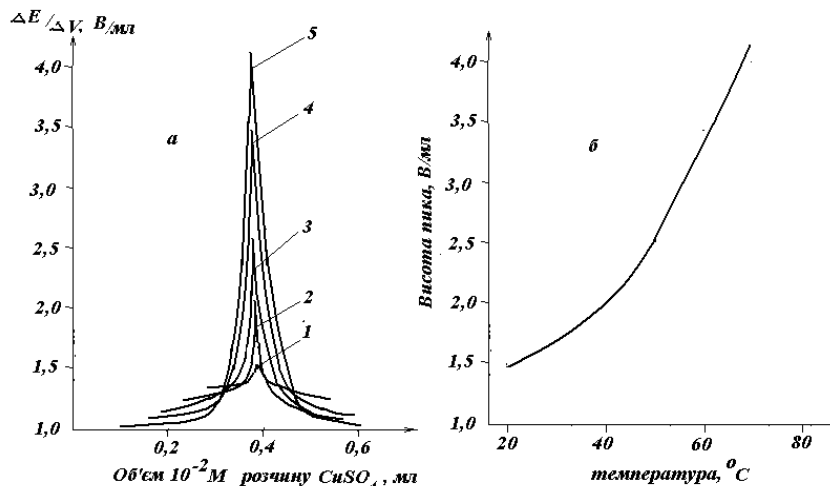


Рис.16. а. Криві потенціометричного титрування 0.224 мг Fe^{2+} розчином CuSO_4 в диференційній формі при різних температурах: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 70 °C
б. Залежність висоти піка на диференційній кривій потенціометричного титрування Fe^{2+} від температури розчину

При перевірці впливу сторонніх йонів на результати потенціометричного і амперометричного визначення Fe^{2+} при титруванні розчинами сульфату купруму (II) виявлено, що додавання навіть незначних кількостей моїбдат-йонів створює такий самий ефект, що і підвищення рН розчину. В даній роботі наступна серія експериментів присвячена вивченню впливу моїбдату амонію на взаємодію між Fe^{2+} і Cu^{2+} .

Спочатку нами встановлений вплив додавання моїбдату амонію на зміну рН розчину, що титрується. Для цього наважки моїбдату амонію переносили в склянки для титрування (50 мл), додавали 20 мл насиченого розчину КВг, 1 мл ацетатного буферного розчину (рН=4.65) і воду до загального об'єму 25 мл, перемішували і вимірювали рН. Результати представлені в таблиці

Таблиця

Залежність рН фону від маси (г) введенного моїбдату амонію

Маса	0	0.05	0.10	0.20	0.30	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
рН	4.65	4.68	4.70	4.71	4.74	4.81	4.92	5.06	5.13	5.22

Одержані результати вказують на незначне підвищення рН розчину. Така зміна рН у відсутності моїбдату приводить до зміни потенціалу пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ приблизно на 100 мВ (рис. 11). До приготовлених вище описаним способом розчинів було додано по 1 мл 10^{-3} М розчину солі Мора і здійснено потенціометричне титрування, результати якого представлені на рис. 17 а,б. При цьому редокс-потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ зменшився на 300 мВ (криві титрування в диференційній формі представлені тільки для першого і останнього зразка). У присутності моїбдату на кривих амперометричного титрування (рис. 18) полого гілка кривої стає практично паралельною осі абсцис навіть при менших значеннях рН розчину. Приблизно такі ж зміни спостерігаємо при потенціометричному титруванні на гілках кривих до стрибка потенціалів, що свідчить про повне зв'язування йонів Fe^{3+} , які утворюються в результаті реакції. Характер залежності висоти піка на диференційних кривих від маси введенного моїбдату (рис. 19) показує, що каталітична активність моїбдату різко зростає після додавання до розчину більш ніж 1 г цієї солі. В цей момент розчин стає насиченим, що доводиться появою твердої фази. Одержані результати дозволяють зробити висновок, що в даній системі має місце гетерогенний каталіз.

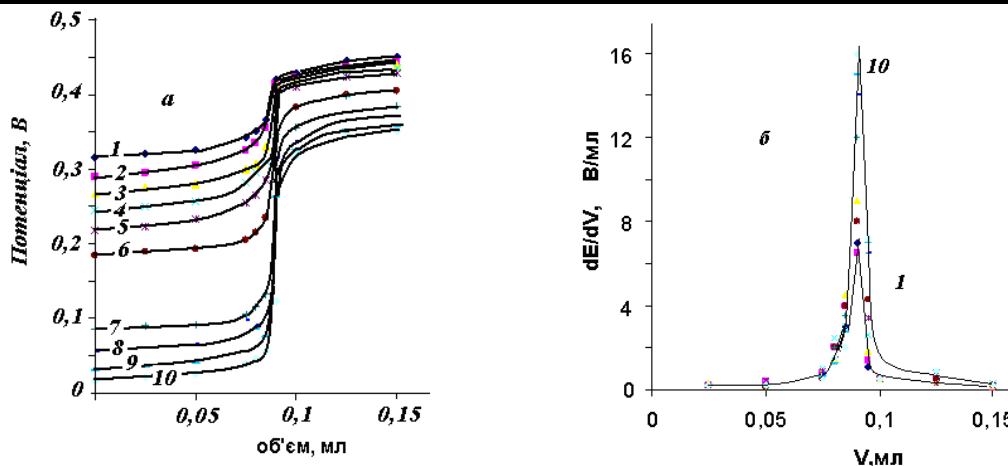


Рис.17. Криві потенціометричного титрування 56 мг Fe^{2+} розчином CuSO_4 в звичайній та диференційній формі при різних масах (г) введеного молібдату амонію: 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 0.2; 5 – 0.3; 6 – 1.0; 7 – 2.0; 8 – 3.0; 9 – 4.0; 10 – 5.0

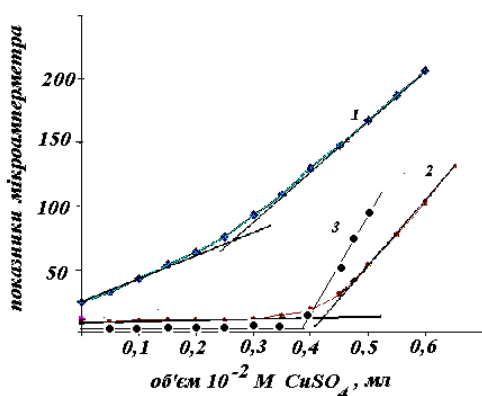


Рис.18. Амперометричне титрування 0.224 мг Fe^{2+} розчином CuSO_4 без молібдату амонію (1, 2) і в присутності 2 г молібдату (3) при таких значеннях рН: 3.5 (1, 3); 5.5 (2)

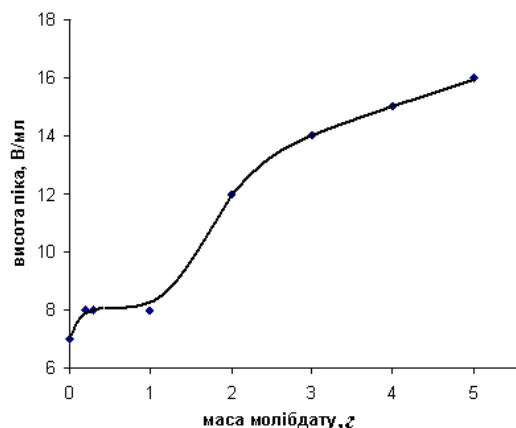
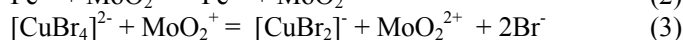
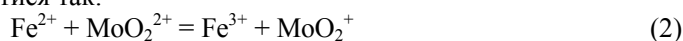


Рис.19. Залежність висоти піка на диференційній кривій потенціометричного титрування Fe^{2+} від маси введеного молібдату амонію

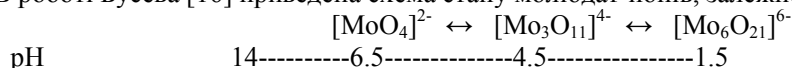
Пояснення цьому явищу можна дати виходячи з деяких теоретичних уявлень про механізм гетерогенного каталізу [13]. По-перше, каталізаторами не можуть бути речовини, що не утворюють поверхневі хімічні сполуки з реагуючими речовинами. Така вимога не виключає здатності молібдату бути каталізатором, тому що він може утворювати малорозчинні сполуки як з Fe^{2+} , так і з Cu^{2+} [14]. По-друге, проміжна хімічна сполука каталізатора з реагуючими речовинами повинна бути менш міцна, ніж кінцеві продукти реакції. В літературі відсутні дані стосовно розчинності сполук молібдату феруму (III) або стійкості комплексних сполук феруму (III) з молібдат-аніонами, але аналіз даних довідників щодо цих характеристик для Fe^{2+} і Fe^{3+} з іншими реагентами дозволяє припустити, що сполуки феруму (III) з молібдатом значно стійкіші. По-третє, для швидкого проходження каталітичних реакцій потрібно, щоб каталізатор зменшував енергію активації реакції. Аналіз окисно-відновних систем, що складаються із сполук молібдену, дозволив вибрати тільки одну з них, яка могла б бути учасником каталітичного процесу за певних умов [15].



Процеси можуть відбуватися так:



В роботі Бусева [16] приведена схема стану молібдат-іонів, залежно від рН:



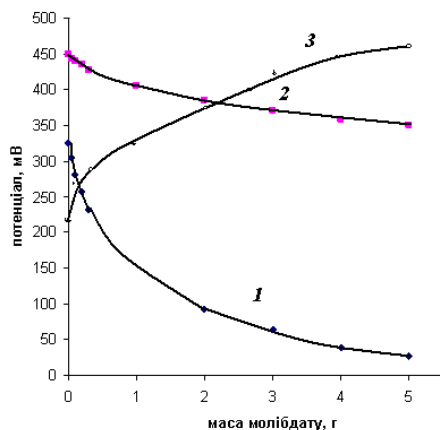


Рис.20. Залежність реального потенціалу системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (1), $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ (2) і ЕРС реакції (3) від маси введенного молібдату амонію

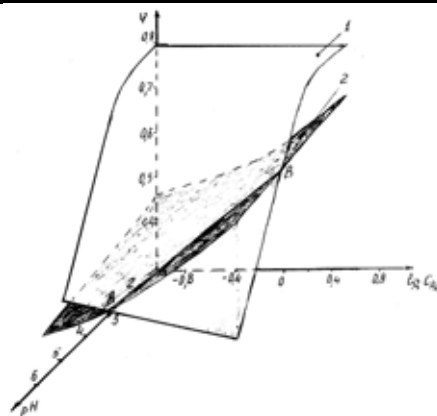


Рис.21. Зміна потенціалів систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (поверхня 1) і $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ (поверхня 2) залежно від pH і $\lg C_{\text{Br}^-}$

Ймовірно, що в дослідях, які проведені в даній роботі в розчинах знаходяться в основному йони $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}]^{4-}$ і значні кількості MoO_4^{2-} . В даній серії дослідів вже 0.05 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ повністю не розчиняється, тому що молібдат розчиняли в насиченому розчині KBr, в якому практично всі молекули води зв'язані при утворенні гідратів K^+ і Br^- . При подальшому зростанні маси доданого молібдату зростає кількість твердої фази, а концентрація розчиненого молібдату лишається сталою. Зменшення потенціалу системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ пояснюється зв'язуванням йонів Fe^{3+} молібдатами і виведенням їх зі сфери реакції. Згасаючий характер кривої 1 (рис. 20) свідчить про практично повне поглинання йонів Fe^{3+} твердою фазою. Адсорбція йонів Fe^{2+} і Cu^{2+} на поверхні твердої фази молібдату зумовлює їх концентрування, тобто концентрація на поверхні стає більшою, ніж в об'ємі розчину. Аналогом закону діючих мас в даному випадку є закон діючих поверхонь [13], тобто на швидкість впливають поверхневі концентрації вихідних речовин.

В створених умовах ($\text{pH}=4.8$, $m_{(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4} = 1 \text{ г}$) потенціали систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ відповідно дорівнюють 0.363 В і 0.684 В, а потенціал системи $\text{MoO}_2^{2+}/\text{MoO}_2^{+}$ є проміжним між реагуючими системами. Це свідчить, що реакції (2) і (3) можуть відбуватися реально. Активними центрами на поверхні каталізатора повинні бути йони MoO_2^{2+} , вбудовані в невеликій кількості в кристалічну ґратку $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Отже, каталітичну дію молібдату можна охарактеризувати такими стадіями:

1. Концентрування вихідних речовин на поверхні твердої фази (поглинання йонів Fe^{2+} і Cu^{2+} поверхнею кристалів молібдату).
2. Каталітична реакція між йонами Fe^{2+} і Cu^{2+} за рівняннями (2) і (3).
3. Десорбція йонів Cu^{+} в об'єм розчину.
4. Зв'язування Cu^{+} в бромocupрат (I).
5. Зв'язування Fe^{3+} молібдат- або гідроксид-аніонами (ці процеси можуть бути конкуруючими).

Введення молібдату амонію змінює потенціали обох окисно-відновних систем, але більш суттєво системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, внаслідок чого збільшується ЕРС реакції (рис 20), яка проходить швидше і більш кількісно.

На рис.21 наведені залежності потенціалів обох систем від pH розчину і концентрації бромідів. Потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ за нашими даними практично не залежить від концентрації бромідів, в той час як потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ залишається сталим в межах вивчених нами змін pH розчину. Перетин цих двох поверхонь дає лінію, що є геометричним місцем точок, в яких потенціали обох систем однакові.

Координати цих точок дають значення pH розчину і концентрації бромідів при яких змінюється напрямок проходження окисно-відновної реакції.

РЕЗЮМЕ

Потенціометричним методом вивчені умови для кількісного проходження реакції між Fe^{2+} і Cu^{2+} . Оптимальній зміні окисно-відновних потенціалів взаємодіючих систем сприяє введення бромідів, підвищення pH розчину, підвищення температури і використання молібдату як каталізатора. Запропонована методика амперометричного визначення феруму (II) у водних розчинах титрованим розчином CuSO_4 .

РЕЗЮМЕ

Потенциометрическим методом изучены условия количественного протекания реакции между Fe^{2+} и Cu^{2+} . Оптимальному изменению окислительно-восстановительных потенциалов взаимодействующих систем

способствует введение бромидов, повышение pH растворов, повышение температуры и использование молибдата как катализатора. Предложена методика амперометрического определения железа (II) в водных растворах титрованным раствором CuSO_4 .

SUMMARY

The interaction of Fe^{2+} with Cu^{2+} has been studied. The influence of bromide, pH, temperature and molybdate was investigated. The suitable conditions of realization of this interaction were established. The method of amperometric titration of ferrous on this basis has been proposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А. Г. Дифференциальное амперометрическое определение меди и висмута диэтилдимеркаптотиопионом / А. Г. Ахметшин, Ю. И. Усатенко, А. М. Аришкевич // Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах. Сборник научных трудов ДГУ. Днепропетровск. – 1970. – С. 130–136.
2. Черноморченко Л. И. Взаимодействие хиноксалин-2,3-дитиола с ионами меди (I, II) / Л. И. Черноморченко, А. Г. Ахметшин, В. Т. Чуйко // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26. – С. 691–696.
3. Ларькова В. М. Изучение взаимодействия меди (II, I) с этилксантогенатом калия в присутствии хлоридов / В. М. Ларькова, А. Г. Ахметшин // Деп. ВИНТИ, Иваново. – 1977. – № 1572–77.
4. Ахметшин А. Г. Способ определения меди и цинка при их совместном присутствии / А. Г. Ахметшин, В. М. Ларькова // А.С. 971798 (1982) // Б.И. – 1982. – №41.
5. Демид А. Є. Аналітичне використання електрохімічних властивостей галогеніокупратів (I) і (II) та сульфуровмісних органічних реагентів / А. Є. Демид, А. Г. Ахметшин // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2002. – №6. – С. 38–40.
6. Demyd A. Y. Amperometric Analysis of Multicationic Mixtures with Sodium Diethyldithiocarbamate / A. Y. Demyd, A. G. Akhmetshin // Collection articles 8th Analytical Russian – German – Ukrainian Symposium (ARGUS). – Hamburg, Germany, 2003. – P. 53–65.
7. Демид А. Є. Електрометричне визначення Купруму(II) і Нікелю(II) при їх одночасній присутності в об'єктах аналізу / А. Є. Демид, Д. О. Полевий, А. Г. Ахметшина [та ін.] // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2004. – №8. – С. 41–47.
8. Ахметшин А. Г. Осадження Кобальту діетилдитіокарбаматом при амперометричному титруванні у присутності Купруму / А. Г. Ахметшин, А. Є. Демид, А. Г. Ахметшина // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2005. – №9. – С. 29–33.
9. Ахметшин А. Г. Вольтамперометрическое исследование растворов солей меди на фоне галогенидов / Ахметшин А. Г., Ахметшина А. Г. // Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по полярографии, Усть-Каменогорск. – 1987. – С. 7, 8.
10. Кос Н. М. Электрометрическое титрование железа (II) медью (II) в присутствии бромидов / Н. М. Кос, А. П. Митлошук, А. Г. Ахметшина [и др.] // Заводская лаборатория. – 1993. – №7. – С. 16–18.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – С. 66.
12. Лайтинен Г. А. Химический анализ / Г.А. Лайтинен. – М.: Химия, 1966. – С. 323.
13. Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 441–487.
14. Краткая химическая энциклопедия, Т.3. / Гл.редактор И. Л. Кнуляц. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – С. 298.
15. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – С. 279.
16. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена / А. И. Бусев. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 302.

Поступило до редакції 05.06.2012 р.

А. В. Чуєнко, А. В. Латаєва, Л. Б. Солодова, О. М. Нікіпелова
ДУ «Український НДІ медичної реабілітації та курортології»
МОЗ України, м. Одеса

УДК 615.327.074:543.422:546.42

ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СТРОНЦІЮ В МІНЕРАЛЬНИХ ВОДАХ

Стронцій входить в перелік компонентів, контроль яких необхідний і регламентований згідно ДСТУ 878-93 «Води мінеральні фасовані. Технічні умови». Завдяки низькій межі визначення, точності і експресності аналізу електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія (ЕТААС) знайшла широке застосування при визначенні важких металів в різних об'єктах. Проте в нормативних документах [1, 2] на цей метод стронцій не включений до переліку елементів, що визначаються. Очевидно, причиною є можливість залишкової пам'яті [3] при електротермічному вимірі стронцію. В роботі [4] на основі методики [5] проведено оптимізацію умов ЕТААС-визначення стронцію. При емісійному полум'яно-фотометричному методі вимірювання цього елемента вплив компонентів, що заважають, усувають додаванням до проби хлоридів лантану або кальцію [6, 7] у кількості 0.2-1 мас. %. Представляло інтерес вивчити можливість застосування хлориду лантану при електротермічному визначенні стронцію в мінеральних водах різного хімічного складу.

Матеріали і методи

Основний розчин стронцію 0.01 мг/см^3 в $0.2 \text{ \%}$ -му розчині нітратної кислоти готували з розчинів стандартних зразків МСО О148:2000 з концентрацією 1.00 мг/см^3 . Градувальні розчини з концентрацією $50\text{--}200 \text{ мкг/дм}^3$ готували в день визначення. Об'єктами дослідження обрані мінеральні води з мінералізацією (М) до 15 г/дм^3 . Вимірювання проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 М1 з дейтерієвим коректором фону і електротермічним атомізатором Графіт-5. Атомне поглинання вимірювали за резонансною лінією стронцію – 460.7 нм . Аналізовані розчини об'ємом 20 мкл за допомогою автоматичного дозування вводили в графітову піч і проводили термічну обробку за заданою програмою: висушування 25 с при 110°C , озолення 10 с при 600°C , атомізація 5 с при $1800\text{--}2100^\circ\text{C}$. Вимірювані зразки мінеральних вод перед визначенням розводили в 10 разів 0.2% -им розчином нітратної кислоти марки ОСЧ (нульовий розчин).

Основний розчин хлориду лантану марки ЧДА концентрацією 0.7 М готували на бідистильованій воді. Перед визначенням цей розчин розводили в 100 разів і додавали 20 мкл отриманого розчину до 1 см^3 кожного зразка розведеної в 10 раз проби мінеральної води або нульового розчину. Масову концентрацію стронцію обчислювали за формулою:

$$C_{\text{Sr}} = C_{\text{вим.}} \times F, \text{ де}$$

$C_{\text{вим.}}$ - концентрація стронцію, яку знайдено за градувальною залежністю; F - кратність розведення проби.

Для перевірки правильності результатів вимірювань використано метод стандартних добавок. У кожному з розбавлених проб було внесено по 100 мкг/дм^3 стронцію.

Результати дослідження

Як видно з представлених в табл. 1-3 результатів, у всіх пробах добавки виявлено з відсотковою мірою правильності від 91 до 107% і відносною похибкою від 3 до 17% .

Таблиця 1

Визначення стронцію в мінеральній природній столовій воді «Вікторія» складного аніонного складу натрієвій; смт. Сергіївка, Одеська обл., $M = 1.10 \text{ г/дм}^3$

№	Концентрація стронцію, мкг/дм^3	
	Проба без добавки	Проба з добавкою
1	200.10	290.68
2	146.23	250.31
3	171.90	282.41
4	183.34	284.21
5	146.41	250.69
6	174.19	280.84
7	146.41	278.70
8	134.43	250.01
9	123.27	220.69
10	134.14	241.92
$\bar{X}$	156.05	263.05
Середньоквадратичне відхилення, S	24.87	23.27
Відносна похибка, $S_r, \%$	16.0	9.0
Відсоткова міра правильності, $\%$	107.0	

Таблиця 2

Визначення стронцію в мінеральній лікувально-столовій воді «Одеська», с. Олесько, Львівська обл., $M = 2.47 \text{ г/дм}^3$

№	Концентрація стронцію, мкг/дм^3	
	Проба без добавки	Проба з добавкою
1	219.69	311.01
2	226.35	318.28
3	215.93	312.63
4	223.00	320.18
5	219.92	312.47
6	212.46	303.66
7	231.63	329.15
$\bar{X}$	221.28	315.34
Середньоквадратичне відхилення, S	6.41	8.10
Відносна похибка $S_r, \%$	3.0	2.6
Відсоткова міра правильності, $\%$	94.0	

**Визначення стронцію в мінеральній хлоридній натрієвій воді «Совіньон», м. Одеса,
свердловина № 1, $M = 10.56 \text{ г/дм}^3$**

№	Концентрація стронцію, мкг/дм^3	
	Проба без добавки	Проба з добавкою
1	83.76	189.04
2	76.66	144.97
3	60.08	161.18
$\bar{X}$	73.50	165.07
Середньоквадратичне відхилення, S	12.67	22.86
Відносна похибка, S_r , %	17.0	14.0
Відсоткова міра правильності, %	91.6	

Результати визначення стронцію в мінеральних водах різного хімічного складу при медико-біологічній оцінці якості та цінності для визначення можливості їх практичного використання при промисловому фасуванні і в санаторно-курортній практиці представлено в табл.4.

Таблиця 4

Визначення стронцію в мінеральних водах

Найменування МВ	Хімічна формула	Вміст специфічних компонентів		Вміст стронцію, мг/дм^3
		Метасилікатна кислота, мг/дм^3	Ортоборатна кислота, мг/дм^3	
с. Микілка, Котелевський р-н, Полтавська обл.	$M_{1.0} \frac{\text{SO}_4 44 \text{ HCO}_3 40}{\text{Ca } 48 (\text{Na} + \text{K}) 40}$	44.52	<0.8	1.45
с. Кам'янка, Городоцький р-н, Хмельницька обл.	$M_{0.67} \frac{\text{HCO}_3 92 \text{ SO}_4 6 \text{ Cl } 2}{\text{Ca } 59 \text{ Mg } 29 (\text{Na} + \text{K}) 12}$	26.91	<0.8	4.11
с. Баранинці, Ужгородський р-н, Закарпатська обл., свр. 29	$M_{1.60} \frac{\text{HCO}_3 88 \text{ Cl } 12}{\text{Ca } 52 (\text{Na} + \text{K}) 35 \text{ Mg } 13}$	116.26	5.58	2.54
ПМР, м. Бендери, свр.601	$M_{1.78} \frac{\text{HCO}_3 44 \text{ Cl } 32 \text{ SO}_4 24}{(\text{Na} + \text{K}) 72 \text{ Ca } 14 \text{ Mg } 14}$	15.88	9.21	1.78
смт. Межігор'є, Закарпатська обл., свр. 2	$M_{0.72} \frac{\text{HCO}_3 97 \text{ Cl } 2 \text{ SO}_4 1}{\text{Ca } 63 \text{ Mg } 23 (\text{Na} + \text{K}) 14}$	28.18	<0.8	2.43
м. Євпаторія, АР Крим, свр. 6370	$M_{1.07} \frac{\text{Cl } 69 \text{ HCO}_3 25}{(\text{Na} + \text{K}) 61 \text{ Mg } 23}$	12.75	2.73	1.91
м. Хмільник, Вінницька обл., свр. 1495	$M_{1.45} \frac{\text{Cl } 47 \text{ HCO}_3 39}{\text{Ca } 61 (\text{Na} + \text{K}) 24}$	27.87	<0.8	0.96
м. Бердянськ, Запорізька обл., свр. 2	$M_{13.60} \frac{\text{Cl } 97 \text{ HCO}_3}{(\text{Na} + \text{K}) 88 \text{ Mg } 7}$	16.88	31.88	5.87

На запропонований метод отримано патент України на корисну модель [8]. Межу виявлення стронцію, яка складає 0.1 мг/дм^3 , визначали як подвоєне значення середньоквадратичного відхилення 20-кратного вимірювання стронцію в нульовому розчині.

Таким чином, представлений спосіб електротермічного атомно-абсорбційного визначення стронцію з використанням добавки хлористого лантану для усунення впливу заважаючих компонентів дозволяє визначати стронцій в мінеральних водах з відносною похибкою від 3 до 17 %, нижньою межею виявлення 0.1 мг/дм^3 та відсотковою мірою правильності 91–107%.

РЕЗЮМЕ

Наведено результати електротермічного атомно-абсорбційного визначення стронцію в мінеральних водах з застосуванням добавки хлориду лантану для усунення впливу заважаючих компонентів. Проведено метрологічний контроль методу та підтверджено можливість його застосування при аналізі мінеральних вод. Межа визначення стронцію становить 0.1 мг/дм^3 при відносній похибці 3–17% та відсотковій мірі правильності 91–107 %.

РЕЗЮМЕ

Приведены результаты электротермического атомно-абсорбционного определения стронция в минеральных водах с применением добавки хлорида лантана для устранения влияния мешающих компонентов. Проведен метрологический контроль метода и подтверждена возможность его применения при анализе минеральных вод. Предел определения стронция составляет 0.1 мг/дм³ при относительной погрешности 3–17% и процентной мере правильности 91–107%.

SUMMARY

The results of electrothermal atomic absorption determination of strontium in mineral waters with additives of lanthanum chloride to eliminate the effect of interfering components. A metrological control method and confirmed its applicability in the analysis of mineral waters. The limit of determination of strontium is 0.1 mg/dm³ relative error of 3 – 17 % and the percentage measure of the accuracy of 91 – 107 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб РД 52.24.377-2008. – М.: Росгидромет, 2008. – 21с.
2. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
3. Ермаченко Л. А. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Л. А. Ермаченко, В. М. Ермаченко, под ред. Л.Г. Подуновой // М.: ПАИМС, 1999. – 220 с.
4. Бежин Н. А. Оптимизация условий атомно-абсорбционного метода определения стронция с использованием электротермической атомизации / Н. А. Бежин, И. И. Довгий. // Збірник наукових праць СНУАЕтаП. – Севастополь, 2011. – С. 133–139.
5. Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия, железа, марганца, меди, молибдена, свинца, стронция и цинка в питьевой воде: атомно- абсорбционный метод с использованием электротермического атомизатора ММВ 081/12-4701-01. – Северодонецк: НПП «Антекс-автоматика», 2000. – 39 с.
6. ГОСТ 23950-88 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция.
7. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев. – М.: Техносфера, 2009. – 784 с.
8. Патент № 52781 UA, МПК С 02F1/62. Спосіб визначення стронцію / А. В. Чуєнко, Л. Б. Солодова, О. М. Нікіпелова, А. В. Латаєва.; заяв. та патентовласник УкрНДІМР та К. - № U 2010 022239; заявлено 01.03.2010. Оpub. 10.09.2010, Бюл. № 17.

Поступило до редакції 02.06.2011 р.

О. В. Мельничук, Т. В. Ткаченко, Л. В. Головки, Ю. П. Гомза*
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
*** Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України**

УДК 541.128.13; 544.47

ВПЛИВ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВОГО НОСІЯ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ НІКЕЛЮ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ

Реакція окиснення водню на гетерогенних каталізаторах є важливим модельним процесом. На даний час одне з технічних застосувань реакції полягає в очищенні водню від домішок кисню та очищення кисню від домішок водню з подальшим видаленням води, що утворюється. На взаємодії кисню з розрахованою кількістю водню в присутності каталізатора базується також очищення таких газів, як аргон, від домішок водню і кисню одночасно [1]. Слід також вказати на провідне значення реакції каталітичного окиснення водню для створення паливних елементів [2].

Вуглецеві матеріали мають унікальні електричні, електрофізичні, фізико-хімічні та структурні властивості, характеризуються високою стабільністю в агресивних середовищах, що робить їх практично незамінними для використання в паливних комірках. Вуглецеві матеріали можуть використовуватися в паливних комірках як електрокаталізатори, носії каталітично активних металів, біполярні пластини та газодифузійні шари, мембрани і т.п. Вуглецеві матеріали є потенційними засобами зберігання водню. На сучасному етапі активоване вугілля, зокрема, активований антрацит знаходить застосування як матеріали електродів в суперконденсаторах [3], для зберігання метану [4] та CO₂ [5], як електрохімічні конденсатори [6], гетерогенні каталізатори [7] та інше.

Традиційними формами карбону, що досить давно використовуються в паливних комірках, є графіт, сажі, активне вугілля та композити на їх основі. Однак, розвиток нанотехнологій в останні роки, особливо, досягнення в галузі доступних методів одержання вуглецевих нанотрубок, аерогелів, інших новітніх нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів [8-13] дав додатковий поштовх широкому застосуванню вуглецевих матеріалів у водневій енергетиці. Серед нових форм вуглецевих носіїв, здатних забезпечити високу дисперсність і велику поверхню каталітично активних металів, викликають інтерес вуглецеві матеріали, одержані карбонізацією полімерів [14-16]. Це особливо актуально з огляду економії благородних

металів, що широко використовуються в паливних елементах, оскільки одним з перспективних напрямків розвитку є зменшення кількості металу за рахунок збільшення його поверхні з одночасним відходом від платини до повного її вилучення. Тому, розробка ефективних наноструктурованих вуглецевих матеріалів та використання недорогих металів як каталізаторів можуть знизити вартість цих пристроїв і зробити їх більш привабливими для широкомасштабного використання.

Багато перехідних металів проявляють дуже високу активність в реакції окиснення водню, каталізують її вже при низьких температурах. Дані [17] показують, що при 180°C питома активність зменшується в ряду $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Ti} > \text{Zn}$. Виходячи з цього ряду металів перспективними металами для заміни платини у паливних елементах є паладій та нікель. Враховуючи широку доступність та невисоку вартість нікелю, саме його обрано як каталітично активний метал для оцінки впливу одержаних наноструктурованих вуглецевих носіїв на каталітичну активність у реакції окиснення водню, як модельного процесу.

Матеріали та методи дослідження

Вихідний нанопоруватий вуглецевий матеріал (НВМ) отримували методом темплатного синтезу [18] у дві стадії. Перша – насичення поруватого простору силікагелю-шаблону фурфуріловим спиртом з подальшою його полімеризацією в порах силікагелю. Друга стадія – це карбонізація полімеризованого заповнювача пор та вилучення вихідного силікагелю. З метою зміцнення вуглецевого каркасу зразків НВМ проводили додаткове донасичення вуглецево-силікатних композитів вихідним мономером на проміжних стадіях синтезу за раніше описаною методикою [19]. Нанопоруватий вуглецевий матеріал зі зміцненим каркасом (НВМЗ), порівняно з НВМ, створює значно менший гідростатичний опір потоку газів і дозволяє використовувати перший у проточних реакторах при швидкостях потоку газів (1-3 мл/хв.) без створення надлишкового тиску при вході у реакційну зону.

Каталізатори готували вологим просочуванням розчинами прекурсорів нікелю різної концентрації за наступною методикою. Розчин нітрату нікелю (II) виливали на вуглецевий носій, що знаходився в стаканчику на магнітній мішалці і перемішували впродовж кількох годин. Одержану масу упарювали, висушували у сушильній шафі при 120°C. Після цього невідновлені зразки каталізатора розміщували у проточному реакторі і відновлювали в середовищі водню при 250°C впродовж 3 год. Після цього нагрівання припиняли і охолоджували реактор при постійній подачі газу-відновника. При досягненні кімнатної температури зупиняли подачу водню і вивантажували відновлені зразки у заздалегідь підготовлену тару.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів здійснювали з використанням автоматизованої установки KELVIN-1042 (Costech Microanalytical). Зразки заздалегідь дегазували в струмені гелію при 105°C впродовж 1 год.

Для проведення рентгенографічних експериментів досліджувані матеріали поміщали в кювети завтовшки 2.0 мм з вікнами з лавсану завтовшки 17 мкм. Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКР) були отримані на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випроміненні мідного аноду з нікелевим фільтром в первинному пучку. Оптична схема дифрактометра була модифікована для проведення зйомки “на просвіт”. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 3 до 35° ($q = 3.5\text{--}31.2 \text{ nm}^{-1}$ де $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, θ – половина кута розсіювання, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінення, що використовується). Експериментальні значення інтенсивності ШКР після видалення фонового розсіювання нормували на однаковий розсіюючий об'єм зразка.

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів МКР одержували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного аноду, монохроматизованому повним внутрішнім віддзеркаленням і нікелевим фільтром [19]. Зйомка проводилася в режимі багатопрорізного крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0.03 до 4.00°, що відповідає величинам хвильового вектора (q), від 0.022 до 2.860 nm^{-1} . При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці щільністю, або мікропустот) з характеристичними розмірами (оцінюваними як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих МКР проводилася з використанням комплексу програм FFSAXS [20]. При цьому використовувалися процедури видалення паразитного розсіювання камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки. Для інтерпретації кривих МКР користувалися рівняннями Бьюкейджа та Гін'є [21].

Дослідження каталітичної активності в реакції окиснення водню на одержаних каталізаторах у проточному реакторі проводили за методикою [22]. Аналіз вихідних речовин та продуктів реакції виконували газохроматографічним методом на хроматографі ЛХМ-8МД з детектором за теплопровідністю. Обробка результатів аналізу здійснювалася з використанням методу абсолютного градування за висотами

хроматографічних піків. Швидкість реакції окиснення водню відносили до маси нанесеного нікелю. Всі каталізатори досліджувалися за однакових умов у діапазоні температур 20-400°C.

Результати досліджень та їх обговорення

Ізотерми низькотемпературної адсорбції і десорбції азоту при 77K на досліджуваних матеріалах наведені на рис. 1а та 2а. Питому поверхню визначали за методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ [23]) (табл. 1.). Одержано також криві розподілу об'єму пор за розмірами – за методом Барретта-Джойнера-Халенди (ВНД [24]), рис. 1б, 2б.

З наведених даних видно, що досліджувані наноструктуровані вуглецеві носії НВМ і НВМ3 у всіх випадках мають петлі гістерезису, тобто є мезопористими матеріалами з високою питомою поверхнею ~1000 м²/г, переважними діаметрами пор від 3 до 6 нм і відносно невеликою кількістю мікропор до 13 мм³/г для НВМ і повною їх відсутністю для НВМ3. Це дуже важливо для носіїв каталізаторів, які в подальшому модифікуються методом просочування розчинами каталітично активних сполук з огляду економії благородних металів. Осаджені в мікропорах каталітично активні сполуки неефективні в використанні, завдяки їх малій доступності для контакту з реагентами.

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики одержаних матеріалів

№ п/п	Носій	Масова частка Ni, %	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_0 , мм ³ /г	V_{micro} , мм ³ /г
1	НВМ	0	973	1243	13
2	НВМ	0.5	828	1090	11
3	НВМ	1.25	940	1437	0
4	НВМ	2.5	1004	1287	0
5	НВМ	5.0	884	1305	16
6	НВМ3	0	1100	1781	0
7	НВМ3	0.5	971	1887	0
8	НВМ3	1.0	965	1480	0
9	НВМ3	1.75	850	1210	0
10	НВМ3	2.25	724	1050	0
11	НВМ3	2.5	792	1547	0
12	НВМ3	4.0	720	1175	—

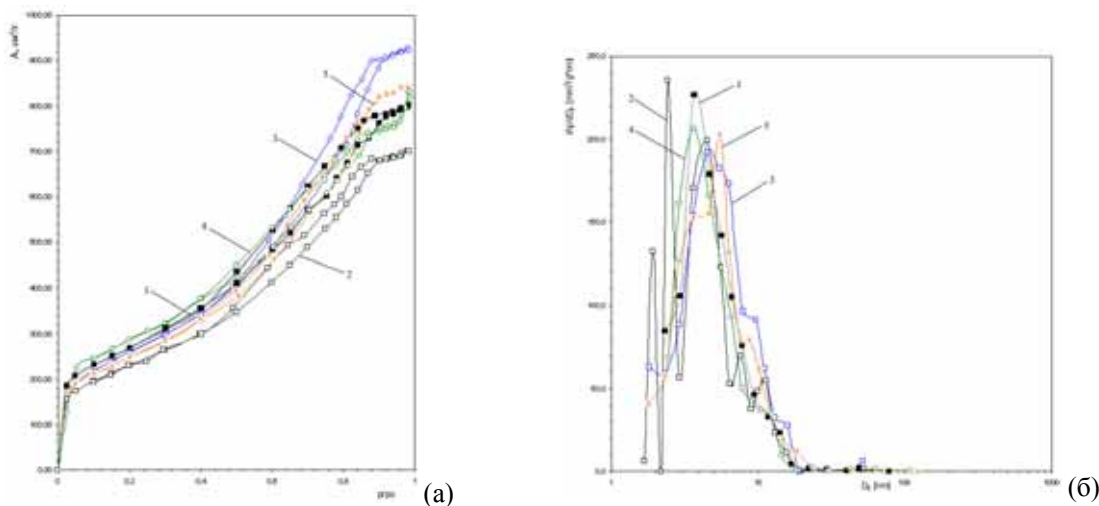


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту (а) та розподіл пор за розміром (б) НВМ (1) та каталізаторів з масовою часткою нікелю 0.5 (2), 1.25 (3), 2.5 (4), 5.0 (5)

Дослідження зразків НВМ і НВМ3 методом широко кутового розсіювання рентгенівського випромінювання підтвердили, що всі зразки, незалежно від щільності вуглецевого каркасу, характеризуються вираженою аморфною структурою. Однак, аналіз даних малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання (МКР) виявив цікаві додаткові особливості структурної впорядкованості ущільненого вуглецевого каркасу. На рис. 3 у подвійних логарифмічних координатах [25] наведені криві малокутового розсіювання вуглецевих реплік, отриманих вимиванням наночасток SiO₂ з вихідного карбонізату, а в табл. 2 – наведені значення структурних параметрів цих матеріалів.

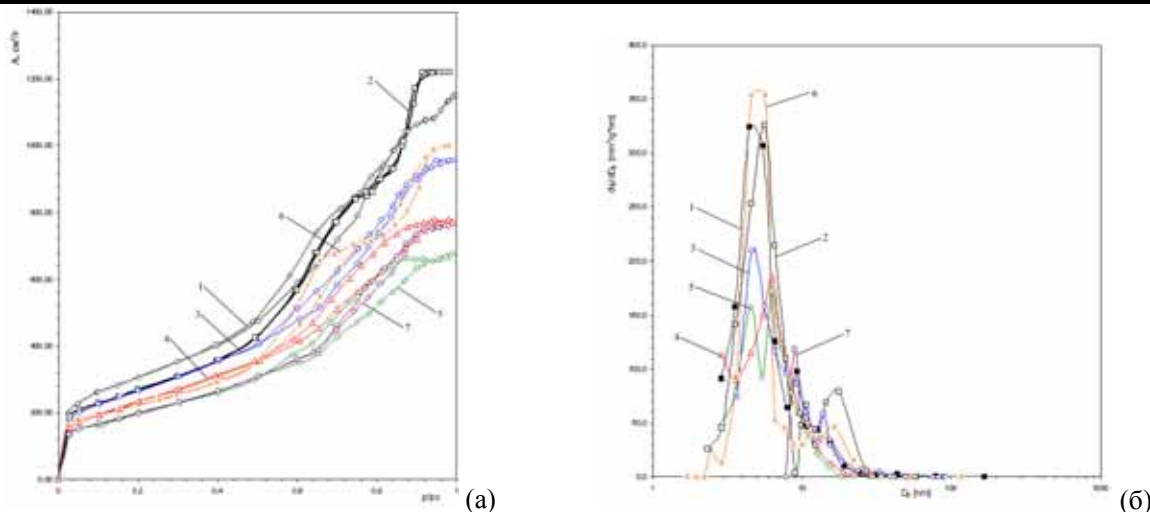


Рис. 2. Ізотерми адсорбції азоту (а) та розподіл пор за розміром (б) НВМЗ (1) та каталізаторів з масовою часткою нікелю 0.5 (2), 1.0 (3), 1.75 (4), 2.25 (5), 2.5 (6), 4.0 (7)

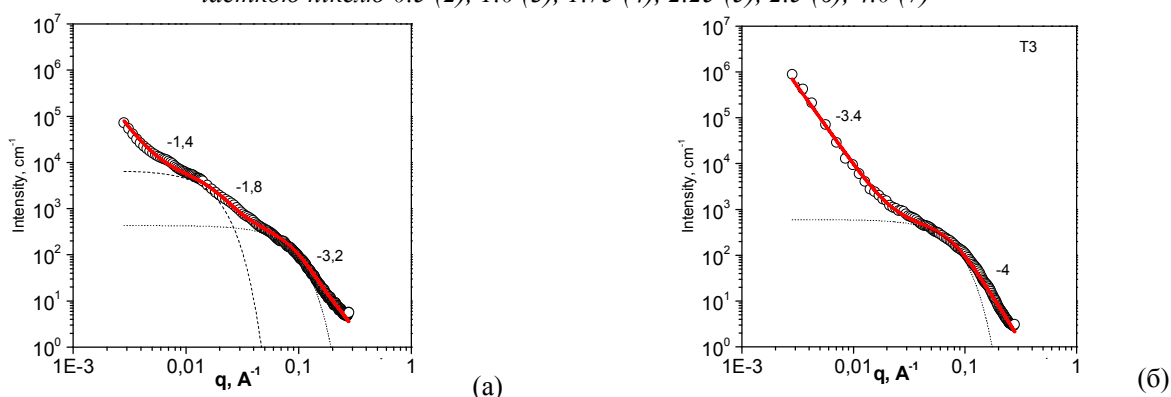


Рис. 3. Криві малокутового розсіяння рентгенівських променів в подвійних логарифмічних координатах вуглецевих реплік. Кружечки – експериментальні значення інтенсивності; відрізками прямих відзначені ділянки лінійних змін інтенсивності, що відповідають проаналізованим структурним рівням, суцільна лінія – апроксимуюча крива, підігнана до експериментальних даних з використанням рівняння (1) (штриховими лініями показано відповідні вклади Гіньє)

Як видно з рис. 3а і табл. 2, нахил другої ділянки кривої малокутового розсіяння рентгенівського проміння НВМ складає 1.8 і свідчить про наявність на другому структурному рівні масово-фрактальних агрегатів з діаметром 28 нм і фрактальною розмірністю 1.8. Таким чином, процес вимивання неорганічних наночасток і подальшої сушки матеріалу призводить до помітного зменшення діаметру первинних нанопор внаслідок деформації їх внутрішньої поверхні і до виникнення мікротріщин, що зв'язують сусідні первинні нанопори. Внаслідок цього з слабо агрегованих утворень, які формували силікатні частинки у вихідному силікагелі і в органо-неорганічних нанокмполитах на його основі, утворюються масово-фрактальні агрегати (розгалужені утворення), що складаються з нанопор, зв'язаних між собою системою мікротріщин.

Таблиця 2

Структурні параметри, отримані підгонкою уніфікованими функціями кривих малокутового рентгенівського розсіяння досліджуваних зразків

Зразок	Рівень фрактальної агрегації	Тип фрактальної агрегації *	Нахил, s	Фрактальна розмірність, D_m чи D_s	R_g , нм	$\langle D_p \rangle$ ($2.58 \cdot \langle R_g \rangle$), нм
НВМ1	1	S	3.2	2.8	2.2	5.7
	2	M	1.8	1.8	11.0	28.4
	3	S	3.2	2.8	> 200	> 500
НВМЗ	1	S	4	2	2.5	6.5
	2	S	3.4	2.6	> 200	> 500

Примітки. *Тип фрактала (M – масовий фрактал, S – поверхневий фрактал);

s – нахил лінійної ділянки кривої МКР, наведеної у подвійних логарифмічних координатах;

D – значення відповідної фрактальної розмірності;

R_g – радіус обертання фрактального агрегату відповідного структурного рівня.

Криві розсіяння оптимізованого матеріалу (рис. 4 б) характеризуються наявністю двох лінійних ділянок. Результатом донасичення є суттєве згладжування внутрішньої поверхні первинних нанопор (значення розмірності поверхневих фракталів зменшується від 2.8 до 2 (гладка поверхня)).

При нанесенні каталітично активного металу спостерігається хоча і не значне, але зменшення питомої поверхні (табл. 1) з незначним зменшенням загального об'єму пор. Область розподілу пор за розмірами (рис. 1б, 2б) мало залежить від вмісту нікелю.

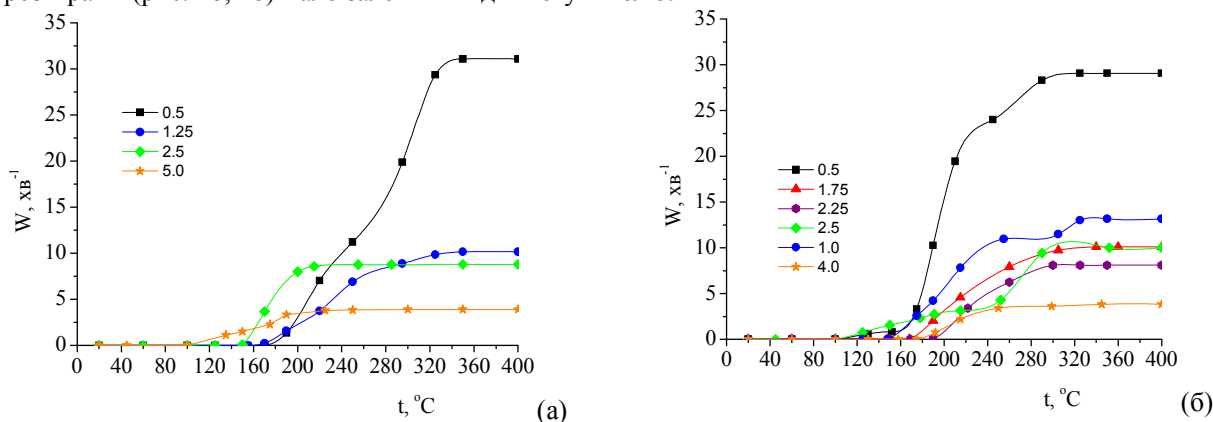


Рис. 4 Швидкість окиснення водню залежно від масової частки нікелю на HBM (а) та HBM3 (б)

На рис. 4 наведені залежності швидкості перетворення водню від температури. Показано, що всі зразки проявляли помітну каталітичну активність при температурі вище 160°C . Найвищу питому каталітичну активність виявили каталізатори з масовою часткою нікелю 0.5 %, а найнижчу – 5 %, незалежно від носія. Проте швидше водень окислюється на каталізаторах на основі HBM 3 (рис. 4, 5). Це може бути зумовлено тим, що на ущільненій репліці каталітично активні часточки більш доступні для реагентів за рахунок відсутності мікропор. Особливо чітко це проявляється при порівнянні ступеня конверсії водню на каталізаторах з однією концентрацією нікелю, але на різних носіях (рис. 5). Як видно з рис. 5 каталітична активність систем на менш шорсткому носії перевершила активність на вихідному HBM. Температура проходження реакції на 0.5Ni/HBM3 змістилася в область більш низьких значень на 100°C порівняно з 0.5Ni/HBM. В інтервалі $250\text{--}300^\circ\text{C}$ на 0.5Ni/HBM3 відбувається повне перетворення водню.

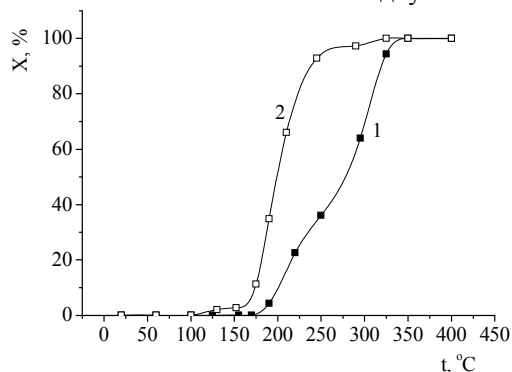


Рис. 5 Ступінь конверсії водню при окисненні залежно від температури на каталізаторах з масовою часткою нікелю 0.5% на HBM (1) та HBM3 (2)

Таким чином, синтезовано нікель/вуглецеві каталізатори на основі наноструктурованих вуглецевих матеріалів з різною шорсткістю вуглецевої поверхні. Проведені каталітичні дослідження реакції окиснення водню показали, що використання ущільнених наноструктурованих вуглецевих матеріалів як носіїв каталізаторів дозволяють знизити максимальну робочу температуру на 100°C , порівняно зі звичайними. Це зумовлено тим, що на гладенькій поверхні ущільненої репліки каталітично активні часточки більш доступні для реагентів за рахунок відсутності мікропор.

РЕЗЮМЕ

В роботі досліджено фізико-хімічні характеристики синтезованих нікель/вуглецевих каталізаторів на основі наноструктурованих вуглецевих матеріалів з різною шорсткістю. Показано ефективність використання оптимізованих наноструктурованих вуглецевих матеріалів у якості носіїв каталізаторів порівняно зі звичайними завдяки зниженню максимальної робочої температури на 100°C .

РЕЗЮМЕ

В работе исследованы физико-химические характеристики синтезированных никель/углеродных каталиторов на основе наноструктурированных углеродных материалов с разной шероховатостью.

Показано ефективність використання оптимизированных наноструктурированных углеродных материалов в качестве носителей катализаторов по сравнению с обычными благодаря снижению максимальной рабочей температуры на 100⁰С.

SUMMARY

Physico-chemical characteristics of synthesized Ni/carbon catalysts based on nanostructured carbon materials with different surface roughness were studied. It's shown that the efficiency of using optimized nanostructured carbon materials as catalyst supports because of maximum operating temperature decreasing by 100⁰С.

ЛІТЕРАТУРА

1. US Patent № 6123909. B01D53/04; B01D53/047; C01B23/00; F25J3/02. Method and apparatus for purification of argon / Yamamoto Takao, Yamashita Naohiko; Air Liquide Japan Ltd. – № 19990297632; Field. 04.05.1999; Publ. 26.09.2000. – 10 p.
2. Zhang J. J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Applications / J. J. Zhang (editor). – London.; Springer., 2008. – 1137 p.
3. Microporous activated carbons from ammoxidised anthracite and their capacitance behaviours / R. Pietrzak, K. Jurewicz, P. Nowicki [et al.] // Fuel. – 2007. – V. 86. – P. 1086–1092.
4. The effect of wetting on pore texture and methane storage ability of NaOH activated anthracite / A. Celzard, A. Perrin, A. Albiñak [et al.] // Fuel. – 2007. – V. 86. – P. 287–293.
5. Maroto-Valer M. M. CO₂ capture by activated and impregnated anthracites / M. M. Maroto-Valer, Zh. Tang, Y. Zhang // Fuel Processing Technology. – 2005. – V. 86, N. 14. – P. 1487–1502.
6. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials / M. J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón [et al.] // Carbon. – 2006. – V. 44, N. 13. – P. 2642–2651.
7. Catalytic supports on the base of activated anthracites and synthetic carbons / S. B. Lyubchik, L. P. Tikhonova, Yu. A. Tarasenko [et al.] // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252, N. 17. – P. 6084–6088.
8. Nanostructured carbon and polymer materials – Synthesis and their application in energy conversion devices / D. Roy, B. Shastri, Md. Imamuddin [et al.] // Renewable Energy. – 2011. – V. 36, N. 3. – P. 1014–1018.
9. Kinetics and diffusional limitations in nanostructured heterogeneous catalyst with controlled pore texture / S. L. Pirard, Ch. Diverchy, S. Hermans [et al.] // Catalysis Communications. – 2011. – V. 12, N. 6. – P. 441–445.
10. Nanostructured carbons for solid phase extraction / A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, B. Gawdzik [et al.] // Applied Surface Science. – 2010. – V. 256, N. 17. – P. 5216–5220.
11. Sieben J. M. Nanostructured Pt and Pt–Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation / J. M. Sieben, M. M. E. Duarte // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36, N. 5. – P. 3313–3321.
12. Nanostructured composites of mesoporous carbons and boranates as hydrogen storage materials / A. Ampoumogli, Th. Steriotis, P. Trikalitis [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509, N. 2. – P. S705–S708.
13. Augustyn W. G. The selective hydrogenation of acetylene on palladium–carbon nanostructured catalysts / W. G. Augustyn, R. I. McCrindle, N. J. Coville // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 388, N. 1–2. – P. 1–6.
14. Preparation and application of mesocellular carbon foams to catalyst support in methanol electro-oxidation / J. Bong Joo, P. Kim, W. Kim, J. Yi // Catalysis Today. – 2008. – V. 131, N. 1–4. – P. 219–225.
15. Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes / C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari [et al.] // Power Sources. – 2007. – V. 172. – P. 578.
16. Synthesis of coin-like hollow carbon and performance as Pd catalyst support for methanol electrooxidation / Dingsheng Yuan, Changwei Xu, Yingliang Liu [et al.] // Electrochem. Communications. – 2007. – V. 9. – P. 2473.
17. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода / Г.И. Голодец. – К.: Наук. думка, 1977. – 360 с.
18. Наноструктуровані вуглецеві матеріали для паливних елементів / Л. В. Головки, Т. В. Ткаченко, В. А. Поважний, О. В. Мельничук // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Під ред. В.Д. Походенка, В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. – К.: «КІМ», 2010. – С. 468–492.
19. Рентгенографічні методи вивчення полімерних систем / Ю. С. Ліпатов, В. В. Шилов [та ін.]. – К.: Наукова думка, 1982.
20. Vonk C. G. FFSAXS's Program for Processing Small-Angle X-ray Scattering Data / C. G. Vonk. – Geleen.: DSM, 1974. – 83 p.
21. Структура темплатованих нановуглецевих матеріалів з ущільненим вуглецевим каркасом / Л. В. Головки, Ю. П. Гомза, О. В. Мельничук [та ін.] // Полімерний журнал. – 2011. – № 1. – С. 21–27.
22. Електрокатализатори на основі активованого антрацити / Л. В. Головки, О. В. Мельничук, В. А. Бортишевський [та ін.] // Катализ и нефтехимия. – 2011. – №18. – С. 82–85.
23. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр – М.: ИЛ., 1948. – С. 781.
24. Barrett E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, N. 1. – P. 373–380.
25. Beaucage G. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering / G. Beaucage // J. Appl. Crystallogr. – 1995. – V. 28. – P. 717–728.

Поступило до редакції 04.01.2012 р.

УДК 546.56 +546.74 +546.73 +546.81:631.41

НАДХОДЖЕННЯ І РОЗПОДІЛ ЙОНІВ КУПРУМУ(II), ЦИНКУ, ПЛЮМБУМУ(II), КАДМІЮ В СИСТЕМІ ҐРУНТ – РОСЛИНА

Природні екосистеми зазнають антропогенного навантаження через розвиток промисловості та транспортних мереж. Серед поллютантів, які в значних кількостях надходять у навколишнє середовище і можуть накопичуватися рослинами, виділяють цинк, купрум, плюмбум та кадмій. Все частіше виникає необхідність одержання та оцінки інформації про ступінь забруднення ґрунтів і встановлення кореляції між накопиченням важких металів у ґрунтах і рослинах певних екосистем [1].

Слід зазначити, що рослинні організми чутливі до стану навколишнього середовища і активно реагують на його зміну. Вплив техногенних чинників в однаковій мірі відчують як культурні рослини, так і рослини природного фітоценозу. Останні краще пристосовуються до умов техногенного забруднення, практично без шкоди для життєдіяльності накопичують велику кількість елементів у своїх тканинах. Рослини, що виявляють таку здатність (особливо групи трав'янистих), можна розглядати як акумулятори важких металів і застосовувати їх для тестування забруднення місцевості. Це дозволить проводити заходи по оздоровленню ґрунтів та очищенню їх від шкідливої дії токсичних елементів [2, 3]. Тому метою роботи є вивчення здатності деяких видів рослин, що ростуть у зонах промислового забруднення, до накопичення важких металів.

Для проведення зазначених досліджень були обрані експериментальні площі в промислових районах м. Гомеля – у північно-західному та західному районах, а також у найбільш сприятливому з екологічної точки зору районі – селищі Чонки (санаторно-курортна зона).

Об'єктами дослідження слугували ґрунт зазначених районів та рослини природного фітоценозу, які належать до наступних родин: Злакові – Poaceae (Кострець безостий – *Bromopsis inermis* L., Грястиця збірна – *Dactylis glomerata* L., Костриця лучна – *Festuca pratensis* Huds.); Бобові – Fabaceae (Конюшина повзуча – *Trifolium repens* L., Горошок мишачий – *Vicia cracca* L., Чина лучна – *Lathyrus pratensis* L.); Складноцвіті (айстрові) – Compositae (Asteraceae) (Деревій майже звичайний – *Achillea submillefolium* Klok. et Krytzka, Пижмо звичайне – *Tanacetum vulgare* L., Кульбаба лікарська – *Taraxacum officinale* L.).

Для відбору проб ґрунтів і рослин закладалися 15 площ розміром 25 м². З кожною площею відбирали одну об'єднану пробу, що складається з 20 точкових відборів. Глибина відбору становила 0-15 см, а маса об'єднаної проби – близько 500 г. Кожну середню пробу розміщували в марковані пакети.

Рослинні зразки відбиралися в травні - липні з восьмої до десятої години ранку в суху погоду. Для аналізу відбиралися неушкоджені трав'янисті рослини з подальшим відділенням надземної фітомаси від кореневої. Співвідношення видів на пробних майданчиках було постійним протягом експерименту. Визначали вміст важких металів у надземній фітомасі та у кореневій системі трав'янистих рослин [4].

У відібраних зразках ґрунтів нами визначені наступні показники: актуальна та потенційна кислотність, сума поглинених основ, вміст гумусу, концентрації валових і рухомих форм важких металів (Cu, Zn, Pb, Cd) у ґрунтах і рослинних зразках.

Відомо, що вміст валових і рухомих форм досліджуваних катіонів у ґрунтах визначається різними регіональними факторами і піддається коливанням. Важливе значення для оцінки наслідків забруднення важкими металами має визначення рівня природного вмісту елементів в ґрунтах та вивчення закономірностей їх міграції.

На першому етапі експериментальних досліджень нами було визначено валовий вміст елементів у ґрунтах (табл. 1).

Згідно табл.1 спостерігається перевищення орієнтовно допустимих концентрацій (ОДК) валових форм плюмбуму, купруму та кадмію в ґрунтах промислової зони в 2.4, 1.6 і 2.2 рази відповідно.

Таблиця 1

Усереднені показники вмісту валових форм важких металів у ґрунтах (мг/кг)

Місце відбору	Іони металів, мг/кг			
	плюмбум	цинк	купрум	кадмій
Промислова зона	75.3	41.2	52.1	1.12
с. Чонки	58.5	34.1	36.5	0.55
(ОДК) [5]	32	55	33	0.5

Одержані результати вмісту рухомих форм металів у досліджуваних ґрунтах узагальнено в табл. 2-3.

Таблиця 2

Рухливі форми важких металів у ґрунтах (мг/кг)

Важкі метали	Середні значення показників		рН		гумус	
	1	2	1	2	1	2
Плюмбум	3.7	2.3	5.36	5.60	1.20	2.15
Цинк	23.4	14.3				
Купрум	2.7	2.3				
Кадмій	0.5	0.2				

Примітка: 1 - промислова зона, 2 - с. Чонки

Аналіз рухомих форм елементів показав, що їх вміст не перевищує ГДК. Отримані експериментальні дані при вивченні питання надходження і розподілу іонів купруму, цинку, плюмбуму і кадмію в системі ґрунт – рослина вказували на правильність вибору санаторно-курортної зони с. Чонки в якості контролю.

Таблиця 3

ГДК важких металів і допустимі рівні їх вмісту за показниками шкідливості (мг/кг ґрунту) (ГН 2.1.7.2041-06)

Назва елемента	ГДК, з урахуванням фону	Показники шкідливості		
		Транслокаційний	Водний	Загальносанітарний
Рухомі форми				
Купрум	3.0	3.5	72.0	3.0
Цинк	23.0	23.0	200.0	37.0
Плюмбум				6.0
Валовий вміст				
Плюмбум	30.0	35.0	260.0	32.0
Купрум	55	-	-	-
Цинк	100	-	-	-

Доступними для рослин є ті форми важких металів, які можна вилучити з ґрунту розчиненням у кислотах (у нашому випадку - 0,1 М хлоридна кислота). Коренева система рослин засвоює неадсорбовані ґрунтовим поглинаючим комплексом іони важких металів. Залежність накопичення іонів металів у рослинах встановлювали за вмістом їх рухомих форм у ґрунтового розчині. Результати досліджень металоакумулюючої здатності деяких видів рослин представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Вміст іонів важких металів у коренях рослин (мг/кг абсолютно сухої речовини)

Вид рослини	Вміст елементів							
	Плюмбум		Цинк		Купрум		Кадмій	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Кострець безостий	5.28	5.22	16.42	16.20	7.55	7.43	0.36	0.25
Грястиця збірна	6.43	6.32	17.95	16.30	7.82	7.13	0.30	0.20
Костриця лучна	5.96	5.85	17.41	17.10	7.49	7.18	0.28	0.17
Конюшина повзуча	3.26	2.55	16.35	16.24	5.13	4.70	0.31	0.19
Горошок мишачий	3.55	3.49	18.10	17.95	6.30	5.65	0.36	0.21
Чина лучна	3.52	2.38	17.32	17.20	5.80	5.22	0.34	0.18
Деревій майже звичайний	3.69	3.52	19.42	19.34	7.10	6.85	0.35	0.20
Пижмо звичайне	3.72	3.45	18.70	17.40	7.60	7.45	0.32	0.18
Кульбаба лікарська	3.85	4.25	19.15	19.10	7.45	7.18	0.30	0.21

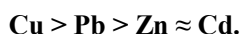
Згідно неї, найбільшу кількість плюмбуму в кореневій системі накопичували представники родини Злакові. З досліджених видів рослин представники родини Складноцвітих та горошок мишачий (родина Бобові) характеризувалися великим накопиченням цинку в коренях. Найменші показники мали конюшина повзуча і кострець безостий. При надходженні купруму в кореневу систему рослин менше накопичення зазначалося для представників родини Бобових (конюшина повзуча, чина лучна). Для аналогічних даних по кадмію видової диференціації не знайдено.

Таким чином, надходження досліджуваних елементів у кореневу систему рослин визначається їх видовими та фізіологічними особливостями.

Для вивчення особливостей надходження та розподілу йонів купруму(II), цинку, плюмбуму(II) та кадмію в системі ґрунт - рослина розраховано коефіцієнт накопичення (відношення вмісту елемента в кореневій системі рослини до вмісту в ґрунтах).

Прийнято вважати, що зазначений коефіцієнт відображає надходження елементів з ґрунту до коренів (табл. 5).

Відповідно до табл. 5, за збільшенням коефіцієнтів накопичення елементів в рослинах їх можна розташувати в наступний ряд:



Значення коефіцієнтів накопичення елементів в рослинах

Вид рослини	Значення коефіцієнтів накопичення							
	Плюмбум		Цинк		Купрум		Кадмій	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Кострець безостий	1.42	2.27	0.70	1.13	2.80	3.23	0.72	1.25
Грястиця збірна	1.74	2.75	0.77	1.14	2.90	3.10	0.60	1.00
Костриця лучна	1.61	2.54	0.74	1.20	2.77	3.12	0.56	0.85
Конюшина повзуча	0.88	1.11	0.70	1.14	1.90	2.04	0.62	0.95
Горошок мишачий	0.96	1.52	0.77	1.26	2.33	2.46	0.72	1.05
Чина лучна	0.95	1.03	0.74	1.20	2.15	2.27	0.68	0.90
Деревій майже звичайний	1.00	1.53	0.83	1.35	2.63	2.98	0.70	1.00
Пижмо звичайне	1.01	1.50	0.80	1.22	2.81	3.24	0.64	0.90
Кульбаба лікарська	1.04	1.85	0.82	1.34	2.76	3.12	0.60	1.05

Примітка: 1 - промислова зона, 2 - с. Чонки

Значення коефіцієнтів накопичення варіювали для купруму від 1.90 (конюшина повзуча) до 3.24 (пижмо звичайне); для плюмбуму - від 0.88 (конюшина повзуча) до 2.75 (грястиця збірна); для цинку - від 0.70 (конюшина повзуча) до 1.35 (деревій майже звичайний); для кадмію - від 0.56 (костриця лучна) до 1.25 (кострець безостий). При цьому великі значення коефіцієнтів відзначалися для умов санаторно-курортної зони с. Чонки. Це явище, мабуть, пов'язане з блокувальними механізмами та існуванням фізіологічних бар'єрів надходження токсикантів у рослини, які збільшуються в умовах підвищеного техногенного навантаження. Встановлено, що конюшина повзуча характеризується найменшим надходженням сполук плюмбуму, цинку і купруму в кореневу систему, про що свідчать наведені величини коефіцієнтів накопичення.

Для вивчення процесів розподілу елементів у системі коренева система - надземна частина визначали кількісний вміст і розраховували коефіцієнти транслокації купруму, цинку, плюмбуму та кадмію (відношення вмісту елементів у надземній фітомасі до їх вмісту в коренях) (табл. 6-7).

Таблиця 6

Вміст важких металів у надземних частинах рослин (мг/кг абсолютно сухої речовини)

Вид рослини	Вміст елементів							
	Плюмбум		Цинк		Купрум		Кадмій	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Кострець безостий	2.55	2.15	16.10	14.20	4.50	1.45	0.14	0.11
Грястиця збірна	2.95	2.70	13.30	12.42	6.45	1.30	0.12	0.08
Костриця лучна	2.80	2.65	15.50	13.60	5.10	2.05	0.15	0.10
Конюшина повзуча	3.40	3.15	30.10	26.45	2.37	0.89	0.30	0.21
Горошок мишачий	3.20	3.05	30.30	28.70	2.45	1.15	0.28	0.22
Чина лучна	3.20	2.80	29.55	27.40	2.75	1.10	0.32	0.20
Деревій майже звичайний	1.30	1.15	24.80	11.70	6.75	1.80	0.07	0.04
Пижмо звичайне	1.27	1.16	16.10	12.30	5.65	1.80	0.06	0.04
Кульбаба лікарська	1.25	1.14	23.90	10.45	5.35	2.10	0.05	0.03

Примітка: 1 - промислова зона, 2 - с. Чонки

Таблиця 7

Значення коефіцієнтів транслокації елементів з кореневої системи в надземну фітомасу

Вид рослини	Вміст елементів							
	Плюмбум		Цинк		Купрум		Кадмій	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Кострець безостий	0.48	0.41	0.98	0.88	0.60	0.20	0.39	0.44
Грястиця збірна	0.46	0.43	0.74	0.76	0.82	0.18	0.40	0.40
Костриця лучна	0.47	0.45	0.89	0.79	0.68	0.29	0.54	0.59
Конюшина повзуча	1.04	1.24	1.84	1.63	0.46	0.19	0.97	1.00
Горошок мишачий	0.90	0.87	1.67	1.60	0.39	0.20	0.78	1.22
Чина лучна	0.90	1.18	1.71	1.53	0.47	0.21	0.94	1.11
Деревій майже звичайний	0.43	0.33	1.28	0.60	0.95	0.26	0.20	0.20
Пижмо звичайне	0.34	0.34	0.87	0.71	0.74	0.24	0.19	0.22
Кульбаба лікарська	0.32	0.27	1.25	0.55	0.72	0.29	0.17	0.14

Примітка: 1 - промислова зона, 2 - с. Чонки

Переважає накопичення металів у коренях (табл. 7) пояснюється тим, що при проникненні в цитоплазму клітини відбувається інактивація і депонування значних кількостей важких металів завдяки утворенню малорухомих сполук з органічними речовинами. Рослини, в певній мірі, за допомогою

фізіологічних бар'єрів можуть обмежувати пересування токсичних елементів з кореневої системи у надземну.

В експериментальних умовах рослини (представники родини Бобових) характеризуються високими значеннями коефіцієнтів переходу плумбуму, цинку та кадмію в надземну фітомасу, порівняно з іншими агроботанічними групами. Значення коефіцієнтів транслокації у рослин зазначеної родини досягають 0.90-1.84. Загалом за збільшенням розрахованих коефіцієнтів досліджувані елементи утворюють наступний ряд:



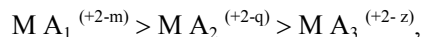
Значення коефіцієнтів транслокації для всіх досліджених видів рослин, що ростуть в промисловій зоні, вищі, що може бути пов'язане з додатковим пиловим забрудненням та впливом інших факторів.

Експериментально встановлено факт зміни вмісту катіонів металів у ґрунтовому розчині, кореневій системі та у вегетуючій рослині загалом. Це має особливе значення, оскільки обумовлене значним розходженням здатності до взаємодії з функціональними групами, які містяться в речовинах кореневої системи і надземної фітомаси.

Зниження у зазначеній вище послідовності вмісту йонів металів у надземних частинах рослин відображає стабільність комплексів, що утворюються з органічними сполуками в ґрунті, ґрунтовому розчині та з біоорганічними сполуками, що містяться в кореневій системі та надземній частині рослини. З цього можна зробити висновок, що між вмістом катіонів купруму, плумбуму, кадмію та цинку в ґрунтовому розчині та у кореневій системі, з одного боку і, кореневою системою і біомасою – з іншого, існують дві рівноваги:



Стабільність комплексних йонів в системі: ґрунтовий розчин – корінь – фітомаса визначається наступним рядом:



де m, q, z – заряди йонів сполук A_1 , A_2 , A_3 .

Запропоновані в загальному вигляді комплекси можуть відрізнятися розміром, що ускладнює їх проникнення через мембрану. Формування комплексів у кожній частині системи (ґрунтовий розчин – коренева система – біомаса – листя) забезпечує проникнення через мембрану аквакомплексів, димеризованих аквагідроксикомплексів та органічних йонів або молекулярних форм відповідно до термодинамічних умов встановлення стану рівноваги між усіма частками, що реагують. Перспективним, на думку авторів, є питання встановлення закономірностей розподілу йонів металів у полікомпонентній ґрунтовій системі та транслокації катіонів в системі ґрунт - рослини з врахуванням формування термодинамічно можливих комплексних форм.

Таким чином, дослідження вмісту йонів плумбуму, цинку, купруму та кадмію показали перевищення ОДК валових форм плумбуму, купруму та кадмію в ґрунтах промислової зони м.Гомель у 2.4, 1.6 і 2.2 рази відповідно. При цьому вміст рухомих форм елементів не перевищує ГДК. Зразки ґрунту, що відібрані в санаторно-курортній зоні можуть бути використані для порівняння і контролю при вивченні акумуляції важких металів у системі ґрунт - рослина.

Встановлена видова специфіка в накопиченні купруму, цинку та плумбуму в кореневій системі рослин, що належать до різних систематичних груп. З досліджуваних рослин представники родини Бобових характеризуються високими значеннями коефіцієнтів переходу плумбуму, цинку та кадмію в надземну фітомасу.

Значення коефіцієнтів для всіх досліджуваних видів рослин, які знаходилися в промисловій зоні є вищими, що може бути пов'язано з додатковим пиловим забрудненням та впливом інших факторів. За накопиченням купруму, цинку, кадмію та плумбуму в фітомасі досліджуваних рослин промислової зони можна певною мірою судити про екологічно значущий вміст важких металів у ґрунті.

Експериментальна частина

У відібраних зразках ґрунтів актуальну та потенційну кислотність, суму поглинених основ визначено за Каппеном-Гільковіцем, вміст гумусу – за методом Тюріна. Концентрації валових і рухомих форм Cu, Zn, Pb та Cd в ґрунтах і рослинних зразках визначено методом атомно-абсорбційної спектроскопії з полум'яною атомізацією на приладі спектрометр атомно-абсорбційний Solaar M-6.

Для визначення вмісту важких металів у рослині брали зразок масою 5 г і обзолювали його в муфельній печі за температури червоного розжарювання. Одержаний залишок обробляли сумішшю концентрованих кислот (2 мл нітратної та 3 мл хлоридної) і випарювали на піщаній бані до зникнення оксидів нітрогену. Сухий залишок розчиняли в 0.1 М розчині хлоридної кислоти та досліджували вміст купруму, цинку, плумбуму та кадмію.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянуто особливості розподілу йонів купруму, цинку, свинцю та кадмію в ґрунті та їх накопичення рослинами природного фітоценозу. Виявлено характер розподілу елементів у ґрунті та поглинання катіонів металів ґрунтовым поглинаючим комплексом. Розраховано коефіцієнти накопичення, що відображає кореневе надходження елементів у рослини з ґрунту. Єдиним об'єктивним показником наявності доступної для рослин кількості елементів є лише конкретний вид рослини. За накопиченням у фітомасі рослин того чи іншого важкого металу можна судити про екологічно значущий його вміст у ґрунті.

РЕЗЮМЕ

В работе рассматриваются особенности распределения ионов меди, цинка, свинца и кадмия в почве и накопление их растениями естественного фитоценоза. Выявлен характер распределения элементов в почве и поглощения катионов металлов почвенным поглощающим комплексом. Рассчитаны коэффициенты накопления, отражающие корневое поступление в растения элементов из почвы. Единственным объективным показателем наличия доступного для растений количества элементов является только конкретный вид растения. По накоплению в его фитомассе того или иного тяжелого металла можно судить об экологически значимом его содержании в почве.

SUMMARY

The paper deals with the peculiarities of the distribution of ions of copper, zinc, lead and cadmium in soil and with the accumulation of these ions by plants of natural phytocenosis. The character of the distribution of elements in soil and the absorption of metal cations by the soil absorbing complex. The coefficients of accumulation, reflecting root penetration of the elements from soil into plants, were calculated. The only objective indicator of the presence of the number of elements available for plants is the particular type of plant. According to the accumulation of a heavy metal in its biomass we can judge about its ecologically significant level in the soil.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кудряшова В. И. Изучение содержания тяжелых металлов в дикорастущих растениях с целью дальнейшего использования в фиторемедиационном методе очистки почв / В. И. Кудряшова, Н. Ф. Санаев, Л. Т. Сашкаева // Биотехнология на рубеже двух тысячелетий: материалы междунар. науч. конф. – Саранск: изд-во Морд. ун-та, 2001. – С. 235, 236.
2. Русин В. Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / В. Г. Русин. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 с.
3. Головатый С. Е. Тяжелые металлы в агросистемах Республики Беларусь / С. Е. Головатый; под ред. Т. В. Левитана. – Минск: унитарн. предпр. Институт почвовед. и агрохим., 2002. – 235 с.
4. Хаданович А. В. Особенности распределения и иммобилизации ионов тяжелых металлов в системе почва – растения (на примере Гомельского региона): автореф. дис. ...канд. хим. наук: 03.00.16 / А. В. Хаданович; Гом. гос. ун-т. – Гомель, 2008. – 22 с.
5. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве (валовое содержание, мг/кг почвы) (ГН 2.1.7.2511-09). Зарегистрировано в Минюсте РФ 23.06.2009 г., рег. № 14121. <http://vsenip.com/Data1/55/55917/>

Поступило до редакції 03.03.2012 р.

І. Д. Лучейко

Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя

УДК 66.023:519.86

РЕГУЛЮВАННЯ ШВИДКОСТІ ПОТОКУ В СИСТЕМІ «КАТАЛІТИЧНА РЕАКЦІЯ $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ЗМІШУВАННЯ» ПРИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА

Умовні позначення

Розмірні величини

$C_1^{ex}, C_{01}^{ex}, C_i, C_{0i}$ – концентрації реагентів миттєві та номінальні на вході і виході, моль/м³;

k_i, k_{0i} – константи швидкостей прямої та зворотної реакцій, (моль/м³)^{1-n_i} · с⁻¹;

$k_{d(i)}$ – константи швидкостей дезактивації каталізатора, (моль/м³)^{(n_i-1)(d_i-1)} · с^{d_i-2};

V, V_0 – реакційні об'єми, м³;

v^{ex}, v, v_0 – об'ємні швидкості потоку на вході та виході, м³/с;

w_i, w_{0i} – швидкості реакцій, моль/(м³ · с);

τ, τ_0 – час і номінальний середній час перебування реагентів в апараті, с.

Безрозмірні числа та комплекси

$c_i = C_i / C_{01}^{ex}$, $c_{01} \equiv c_0$, $c_{02} = \alpha c_0$ – відносні концентрації;

$\bar{k}_i = k_i \tau_0 (C_{01}^{ex})^{n_i-1}$, n_i – комплекси миттєвих констант швидкостей і порядки реакцій;

$\bar{k}_{o(i)} = k_{o(i)} \tau_0 k_{0i}^{d_i-1}$, d_i – комплекси констант швидкостей і порядки дезактивації каталізатора;

$\bar{v} = v / v_0$ – миттєва відносна об'ємна швидкість потоку;

$\bar{w}_i = \bar{k}_i c_i^{n_i}$ – миттєві швидкості реакцій в апараті;

$x_0 = 1 - c_0$ – номінальний ступінь перетворення реагенту;

$\gamma_0 = \bar{k}_{01} / \bar{k}_{02}$ – симплекс номінальних констант швидкостей реакцій;

$\delta_0 = (\bar{w}_{01} / \bar{w}_{02}) - 1$ – відносна різниця номінальних швидкостей реакцій;

$\varepsilon_i = (c_i / c_{0i}) - 1$ – миттєві відносні відхилення концентрацій від номіналів;

$\bar{\tau} = \tau / \tau_0$, $\bar{\tau}_{max}^{pec} = \tau_{max}^{pec} / \tau_0$ – відносний час і максимально-можливий час регулювання;

$\Phi_i = \bar{k}_i / \bar{k}_{0i}$ – миттєві фактори дезактивації;

$\chi = (\bar{k}_{02} / \bar{k}_{01}) - 1$ – відносна різниця констант швидкостей дезактивації каталізатора.

Індекси

$i = 1; 2$ – фізичні величини, віднесені до прямої та зворотної реакцій (або реагенту і продукту) відповідно;

0 – стаціонарні (номінальні) значення величин;

* – рівноважні значення.

Вступ. Математичне та чисельне моделювання неперервних технологічних процесів у нестационарних умовах їх проведення – актуальна проблема, суттєвою частиною якої є «врахування малих збурень і розрахунок локалізованих у просторі та часі ефектів» [1]. Числові розв'язки порівняно легко забезпечують адекватність моделі оригіналу, але така відповідність має, як правило, формальний характер: фізична сутність залишається нерозкритою. Тому в цьому аспекті перевага аналітичних розв'язків безперечна [1-17].

Неперервні хіміко-технологічні процеси реалізуються в проточних апаратах із математичним описом на базі двох абстрактних моделей (витиснення та змішування), які дозволяють виявити основні закономірності протікання реального процесу. При цьому негативною властивістю гетерогенного каталізу в системі «рідина (газ) + тверде тіло» є зниження з часом активності твердого каталізатора – його дезактивація. Для складних реакцій одночасно має місце зниження і селективності процесу, що веде до значних економічних збитків [2, 3].

Стаття є розвитком [4-17], в яких детально вивчені нестационарні процеси в ідеальних реакторах витиснення (РІВ) і проточному змішування (РІЗ), викликані збуреннями вхідної концентрації реагенту. Фактор дезактивації каталізатора [2], як суттєва причина нестационарності, розглянений в [11] для РІВ і в [12, 15] – для РІЗ.

Мета роботи – аналітичне дослідження закономірностей підтримування стаціонарного режиму функціонування системи «реакція $A_1 \rightarrow \alpha A_2$ + твердий каталізатор + проточний РІЗ» в умовах дезактивації каталізатора за рахунок регулювання об'ємної швидкості потоку реагентів; доведення наявності ефекту саморегуляції режиму.

Постановка задачі. Загальний закон регулювання швидкості потоку. При постійній температурі реакційної суміші математична модель нестационарного режиму даної технічної системи зводиться до системи нелінійних диференціальних рівнянь миттєвих балансів для кількостей інгредієнтів, моль/с [5, 8]

$$\begin{cases} d(C_1 V) / d\tau = C_1^{ex} v^{ex} - C_1 v - V \Delta w \\ d(C_2 V) / d\tau = -C_2 v + V \alpha \Delta w \\ \tau = 0, \quad C_1 = C_{01}, \quad C_2 = C_{02}, \end{cases} \quad (1)$$

де $\Delta w = k_1 C_1^{n_1} - k_2 C_2^{n_2}$ – миттєва різниця швидкостей прямої та зворотної реакцій відповідно витрачання та накопичення A_1 (формальна кінетика).

Початкова умова відповідає «жорстко-стаціонарному» [13] режиму роботи з незалежною від часу множиною параметрів $\{C_{01}^{ex}, v_0^{ex} = v_0, V_0, \alpha, n_i, k_{0i}\} \notin f(\tau)$, внаслідок чого система звичайних диференціальних рівнянь (1) перетворюється в алгебричну для «змінних» вихідних концентрацій c_{0i}

$$\left. \begin{aligned} \bar{k}_{01}c_{01}^{n_1} - \bar{k}_{02}c_{02}^{n_2} + c_{01} - 1 = 0 \\ c_{02} = \alpha(1 - c_{01}) \equiv \alpha x_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow x_0(\alpha, n_i, k_{0i}, \tau_0, C_{01}^{ex}) \quad (c_1^{ex} = \bar{v} = 1), \quad (2)$$

де $\tau_0 = V_0 / v_0$, C_{01}^{ex} – регульовані параметри. Рівноважне значення x_0 визначається з рівняння: $\tau_0 \rightarrow \infty \Rightarrow (\alpha^{n_2} / \gamma_0)^{1/n_1} x_{0*}^{n_2/n_1} + x_{0*} - 1 = 0 \Rightarrow x_{0*} \equiv x_{0 \max}^{meop} \notin f(\tau_0)$.

Обмежимося «стандартним» випадком рівності миттєвих об'ємних швидкостей на вході та виході РІЗ $[\bar{v}^{ex}(\bar{\tau}) = \bar{v}(\bar{\tau}) \Rightarrow V = V_0]$, тут не врахований реальний інерційний ефект: при достатньо швидких змінах $\bar{v}^{ex}(\bar{\tau}) \Rightarrow V \in f(\bar{\tau})$ за довільних залежностей $c_1^{ex}(\bar{\tau})$, $\bar{w}_i(\bar{\tau})$. Тоді задача Коші (1) набере вигляду

$$\begin{cases} dc_1/d\bar{\tau} = (c_1^{ex} - c_1)\bar{v}(\bar{\tau}) - \Delta\bar{w}(\bar{\tau}) \\ dc_2/d\bar{\tau} = -c_2\bar{v}(\bar{\tau}) + \alpha\Delta\bar{w}(\bar{\tau}) \\ \bar{\tau} = 0, \quad c_1 = c_0, \quad c_2 = \alpha x_0. \end{cases} \quad (3)$$

Сумарний баланс концентрацій є характеристикою проточного РІЗ як апарата, іншими словами не залежить явно від присутності реагентів і каталізатора. Справді, після додавання рівнянь (3) одержимо

$$\begin{cases} d(c_1 + \alpha^{-1}c_2)/d\bar{\tau} + \bar{v}(\bar{\tau})(c_1 + \alpha^{-1}c_2) = \bar{v}(\bar{\tau})c_1^{ex}(\bar{\tau}) \\ \bar{\tau} = 0, \quad c_1 + \alpha^{-1}c_2 = 1. \end{cases} \quad (4)$$

Розв'язок (4) при $c_1^{ex} = \text{const}$ не залежить і від $\bar{v}(\bar{\tau})$, зумовлюючи «м'яку» – по відношенню до суми концентрацій – стаціонарність режиму

$$c_1(\bar{\tau}) + \alpha^{-1}c_2(\bar{\tau}) = 1 \Leftrightarrow c_0\varepsilon_1(\bar{\tau}) + x_0\varepsilon_2(\bar{\tau}) = 0 \quad (c_1^{ex} = 1), \quad (5)$$

який за умови $|\varepsilon_i| \ll 1$ протягом деякого проміжку часу буде практично стаціонарним ($c_i \approx c_{0i}$), завідомо і при малих збуреннях $|\varepsilon_1^{ex}| = |c_1^{ex} - 1| \ll 1$ початкової концентрації реагенту [4-17].

Із другого боку, для забезпечення жорсткої стаціонарності щодо кожного кінцевого значення $c_i \notin f(\bar{\tau})$ при зміні різниці $\Delta\bar{w}(\bar{\tau})$ (осібно за рахунок дезактивації каталізатора), як впливає з (3), залежність $\bar{v}(\bar{\tau})$ повинна задовольняти наступну систему рівнянь

$$c_i \equiv c_{0i} \Rightarrow dc_i/d\bar{\tau} \equiv 0 \Rightarrow \begin{cases} \bar{v}(\bar{\tau}) = \Delta\bar{w}(\bar{\tau}) / [c_1^{ex}(\bar{\tau}) - c_0] \\ \bar{v}(\bar{\tau}) = \Delta\bar{w}(\bar{\tau}) / (1 - c_0), \end{cases} \quad (6)$$

звідки її сумісність здійснима при $c_1^{ex} = 1$, що ідентично умові (5) реалізації «м'якого» режиму.

Таким чином, загальний закон регулювання швидкості потоку у випадку жорстко-стаціонарного режиму роботи системи «реакція $A_1 \xrightarrow{\alpha} A_2$ + проточний РІЗ»

$$\bar{v}^{pez}(\bar{\tau}) = \frac{\Delta\bar{w}(\bar{\tau})}{x_0} = \frac{\bar{w}_1(\bar{\tau}) - \bar{w}_2(\bar{\tau})}{\bar{w}_{01} - \bar{w}_{02}} \geq 0 \quad (\varepsilon_1^{ex} = \varepsilon_i = 0), \quad (7)$$

де враховано, що $x_0 = \Delta\bar{w}_0 < x_{0*}$ [див. (2)]; $\bar{v}^{pez}(0) = 1$ – початкове значення швидкості, рівне номінальному; знак « $\geq$ » нерівності відповідає факту припинення функціонування системи: $\bar{w}_1 = \bar{w}_2 \Rightarrow \bar{v}^{pez} = 0$, тобто в певний момент часу може наступити хімічна рівновага, за якої система повністю втрачає дієздатність.

При цьому

$$\Delta\bar{w}(\bar{\tau}) = \bar{k}_1(\bar{\tau})c_0^{n_1(\bar{\tau})} - \bar{k}_2(\bar{\tau})(\alpha x_0)^{n_2(\bar{\tau})}, \quad (8)$$

отже зміна різниці швидкостей реакцій допустима внаслідок дезактивації каталізатора $[\bar{k}_i(\bar{\tau}) = k_i(\bar{\tau})(C_{01}^{ex})^{n_i(\bar{\tau})-1}\tau_0]$ зі ймовірною зміною в часі порядків $n_i(\bar{\tau})$ реакцій.

Відмітимо, що в рівняннях (3)-(8) реальні особливості пуску РІЗ і виходу на стаціонарний, усталений режим знехтувані: час, протягом якого ступінь перетворення реагенту досяг номіналу x_0 , прийнятий рівним нулю.

Формальна кінетика процесу дезактивації. Сама проста двопараметрична модель дезактивації – акцентуємо підсистеми «каталізатор + реакція» – ґрунтується на рівнянні, тотожному за формою до кінетичного рівняння для концентрації реагенту [2]

$$\begin{cases} dk_i/d\tau = -k_{\partial(i)} k_i^{d_i} \\ \tau = 0, \quad k_i = k_{0i}, \end{cases} \quad (9)$$

де $\{d_i, k_{\partial(i)}\} \notin f(\tau)$ – формальні (спостережувані) порядок відповідної «реакції дезактивації» та «її» константа швидкості.

Зокрема, нами було встановлено, що кінетика промислової реакції деалкілювання 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолу (іонолу) в присутності твердих каталізаторів до 2-трет-бутил-4-метилфенолу – напівпродукту у виробництві широко використовуваних 2,2'-метиленбісфенольних антиоксидантів – добре описується рівнянням 1-го порядку з константою швидкості дезактивації також 1-го порядку [3].

Розв'язки (9) для факторів дезактивації $0 \leq \Phi_i \leq 1$ – сімейство елементарних кривих спадного в часі характеру ($d\Phi_i/d\tau < 0$) [11, 12]

$$\begin{aligned} \Phi_i &= \left[1 - (1 - d_i) \bar{k}_{\partial(i)} \bar{\tau} \right]^{1/(1-d_i)} \notin f(\tau_0) & (d_i \neq 1), \\ \Phi_i &= \exp(-\bar{k}_{\partial(i)} \bar{\tau}) & (d_i = 1), \end{aligned} \quad (10)$$

де $d_i = 0$ – пряма; $d_i = 1/2$ – парабола; $d_i = 1$ – експонента; $d_i = 2$ – гіпербола. Другий параметр $\bar{k}_{\partial(i)} = k_{0i}^{d_i-1} k_{\partial(i)} \tau_0$ є загальною дезактиваційною характеристикою системи взаємодіючих елементів (реагентів, каталізатора й апарата).

Як впливає з формул (10), при $d_i < 1$ дезактивація зупинить ($\Phi_i = 0$) формально «ізолювану» реакцію через скінчений проміжок часу $\bar{\tau}_i = [(1 - d_i) \bar{k}_{\partial(i)}]^{-1}$, а при $d_i \geq 1$ – теоретично нескінченний (практично $\Phi_i \ll 1$ через $\bar{\tau}_i \gg 1/\bar{k}_{\partial(i)}$).

Для відносно слабкої [12, 15] дезактивації $[(1 - \Phi_i) \ll 1]$ після розкладу (10) в ряд Тейлора дістанемо лінійну залежність, яка справедлива при довільному порядку дезактивації,

$$\Phi_i \approx 1 - \bar{k}_{\partial(i)} \bar{\tau} \quad (\bar{k}_{\partial(i)} \bar{\tau} \ll 1), \quad (11)$$

де приблизна рівність (11) точна при нульовому порядку: $d_i = 0 \Rightarrow$ швидкість дезактивації $|d\Phi_i/d\tau| = \bar{k}_{\partial(i)} = \text{const}$, $\bar{k}_{\partial(i)} \bar{\tau} \leq 1$.

Видно, що в рамках моделі (9) лінійний «закон» (11) зменшення фактору $\Phi_i(\bar{\tau})$ вірний для будь-якого каталізатора у максимальному відрізку часу $\bar{\tau} \ll 1/\bar{k}_{\partial(i)}$, у тому числі для промислового «повільно» дезактивуємого ($\bar{k}_{\partial(i)} \ll 1/\bar{\tau}_{\max} \ll 1$) – впродовж порівняно тривалого, економічно вигідного, часу роботи $\bar{\tau}_{\max} \gg 1$ [11, 12].

Розрахунок закону регулювання швидкості потоку у випадку дезактивації каталізатора. Для забезпечення жорсткої стаціонарності, як було зазначено вище, в принципі є один практично просто регульований зовнішній параметр $\bar{v}(\bar{\tau})$, тобто змінюючи відповідним чином об'ємну швидкість, можна – впродовж певного максимального відрізка часу $\bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}}$ – добитись виконання рівності $c_i = c_{0i} \Leftrightarrow \varepsilon_i = 0$. При швидкості, меншій за номінальне значення $[\bar{v}(\bar{\tau}) < 1]$, недолік такого характеру регулювання очевидний: зниження продуктивності апарата [15].

Так як після елементарних перетворень

$$\varepsilon_i = 0 \Rightarrow \bar{w}_i/\bar{w}_{0i} = \Phi_i (1 + \varepsilon_i)^{n_i} = \Phi_i, \quad (12)$$

то закон (7) регулювання $\bar{v}(\bar{\tau})$ з метою «штучного» підтримування стаціонарного режиму функціонування системи при дезактивації каталізатора прийме вид [15]

$$\bar{v}^{\text{pez}} = \frac{\Delta \bar{w}}{\Delta \bar{w}_0} = \frac{\bar{w}_{01} \Phi_1 - \bar{w}_{02} \Phi_2}{\bar{w}_{01} - \bar{w}_{02}} \equiv \Phi_1(\bar{\tau}) + \frac{\Delta \Phi(\bar{\tau})}{\delta_0} \quad (\varepsilon_1^{\text{ax}} = \varepsilon_i = 0), \quad (13)$$

де $\bar{w}_{01} > \bar{w}_{02} \Leftrightarrow \delta_0 > 0$; $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$. При $\bar{w}_{01}\Phi_1(\bar{\tau}_{\max}^{pez}) = \bar{w}_{02}\Phi_2(\bar{\tau}_{\max}^{pez}) \Rightarrow \bar{v}_{\min}^{pez} = 0$ – фізично допустимий мінімум швидкості потоку в точці рівності швидкостей реакцій. При $\Phi_1 \equiv 1$, $\Phi_2(\bar{\tau}_{\max}^{pez}) = 0 \Rightarrow \bar{v}_{\max}^{pez} = 1 + (1/\delta_0) > 1$ – глобальний максимум на всьому можливому проміжку часу регулювання. Тут $\Phi_i \notin f(\delta_0)$ – неперервно контрольовані (або наперед запрограмовані) параметри при автоматичному керуванні $\bar{v}(\bar{\tau})$; вочевидь, що доцільність регулювання повинна мати техніко-економічне обґрунтування.

Для стаціонарного режиму в умовах, близьких до хімічної рівноваги ($\tau_0 \rightarrow \infty$), регулювання $\bar{v}(\bar{\tau})$ не тільки нераціональне ($\Delta\bar{w}_{0*} = 0 \Rightarrow$ система непрацездатна, тобто вичерпала весь свій потенціал: $x_{0*} = x_{0\max}^{теор}$), але й неможливе

$$\bar{v}_* = \lim_{\delta_0 \rightarrow +0} \frac{\Phi_2}{\delta_0} \left[\frac{(1+\delta_0)\Phi_1}{\Phi_2} - 1 \right] = \left(\frac{\Phi_1}{\Phi_2} - 1 \right) \lim_{\delta_0 \rightarrow +0} \frac{\Phi_2}{\delta_0} \Rightarrow \bar{v}_*(\Phi_1 > \Phi_2) = +\infty, \bar{v}_*(\Phi_1 < \Phi_2) = -\infty, \quad (14)$$

отже $\delta_0 = 0$ – точка розриву 2-го роду; знак «-» фізичного змісту взагалі не має.

Відзначимо справедливості формул (12)-(14) і подальших при будь-яких функціональних залежностях $\Phi_i(\bar{\tau})$, у тому числі (10).

Зокрема, для «промислової» лінійної моделі (11) дезактивації каталізатора закон регулювання $\bar{v}(\bar{\tau})$ – теж лінійний

$$\bar{v} = \frac{(1+\delta_0)\Phi_1 - \Phi_2}{\delta_0} \approx 1 + \frac{\chi - \delta_0}{\delta_0} \bar{k}_{o1} \bar{\tau} \quad (\bar{\tau} \ll 1/\bar{k}_{o(i)}), \quad (15)$$

де наближена рівність точна при $d_i = 0$.

Ефект саморегулювання стаціонарного режиму. Із (13) випливає, що область $\bar{v}(\bar{\tau}) \geq 0$ регулювання об'ємної швидкості можна умовно розбити на три зони (лише оборотна реакція) в рамках таких обмежень

$$\begin{aligned} \bar{v} \leq 1 &\Leftrightarrow \bar{w}_{01}\Phi_1(\bar{\tau}) - \bar{w}_{02}\Phi_2(\bar{\tau}) \leq \Delta\bar{w}_0, \\ \bar{v} \equiv 1 &\Leftrightarrow \bar{w}_{01}\Phi_1(\bar{\tau}) - \bar{w}_{02}\Phi_2(\bar{\tau}) \equiv \Delta\bar{w}_0, \\ \bar{v} \geq 1 &\Leftrightarrow \bar{w}_{01}\Phi_1(\bar{\tau}) - \bar{w}_{02}\Phi_2(\bar{\tau}) \geq \Delta\bar{w}_0, \end{aligned} \quad (16)$$

де знак рівності відноситься, зокрема, до $\bar{\tau} = 0$.

Для моделі дезактивації (11) вирази (16) суттєво спростяться, так як відсутній явно вплив часу [див. (15)]

$$\begin{aligned} \bar{v} \leq 1 &\Leftrightarrow \chi < \delta_0 \Leftrightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{o2} < \bar{w}_{01}\bar{k}_{o1}, \\ \bar{v} \equiv 1 &\Leftrightarrow \chi \equiv \delta_0 \Leftrightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{o2} \equiv \bar{w}_{01}\bar{k}_{o1}, \\ \bar{v} \geq 1 &\Leftrightarrow \chi > \delta_0 \Leftrightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{o2} > \bar{w}_{01}\bar{k}_{o1}, \end{aligned} \quad (17)$$

де при $d_i > 0 \Rightarrow \bar{k}_{o(i)}\bar{\tau} \ll 1$, $d_i = 0 \Rightarrow \bar{k}_{o(i)}\bar{\tau} \leq 1$.

У першій зоні швидкість $\bar{v}(\bar{\tau} > 0)$ менша за номінальне значення. В другій – існує специфічний шанс саморегульованої [15] підтримки стаціонарного режиму без зміни номіналу $\bar{v}_0 \equiv 1$ (теоретично нескінченно вузька зона регулювання між першою та третьою). У третій – ідеальній з хіміко-технологічної точки зору – при «дезактивації» прямої реакції, повільнішій від зворотної [$\Delta\bar{w} > \Delta\bar{w}_0 \Rightarrow (1+\delta_0)\Phi_1 > \Phi_2 + \delta_0$], швидкість $\bar{v}(\bar{\tau})$ більша за номінальне значення, продуктивність проточного РІЗ буде вищою.

Зрозуміло, що в принципі можливі як ріст ($d\bar{v}/d\bar{\tau} > 0$) чи зниження ($d\bar{v}/d\bar{\tau} < 0$) швидкості в першій, третій зонах, так і перехід між ними через уявний «місток» другої. Математичні умови очевидні [див. (13)]

$$\begin{aligned} d\bar{v}/d\bar{\tau} < 0 &\Rightarrow \bar{w}_{01}\Phi'_1 < \bar{w}_{02}\Phi'_2 \Rightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{o2} < \bar{w}_{01}\bar{k}_{o1}, \\ d\bar{v}/d\bar{\tau} = 0 &\Rightarrow \bar{w}_{01}\Phi'_1 = \bar{w}_{02}\Phi'_2 \Rightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{o2} = \bar{w}_{01}\bar{k}_{o1}, \\ d\bar{v}/d\bar{\tau} > 0 &\Rightarrow \bar{w}_{01}\Phi'_1 > \bar{w}_{02}\Phi'_2 \Rightarrow \bar{w}_{02}\bar{k}_{o2} > \bar{w}_{01}\bar{k}_{o1}, \end{aligned} \quad (18)$$

де $\Phi'_i \equiv d\Phi_i / d\bar{\tau} < 0$; рівність установлює локальні точки екстремумів $\bar{v}(\bar{\tau})$ при нелінійній залежності $\Phi_i(\bar{\tau})$.

Останні формули у (18) відносяться до моделі дезактивації (11) і повністю співпадають із (17), отже значення $\bar{v}_{\text{extr}}$ знаходяться на кінцях проміжку часу регулювання. По-іншому, в промислових умовах необхідна лише плавна – без локальних екстремумів – зміна швидкості потоку, що є незаперечним позитивом.

Аналіз часткових випадків. Розрахунок максимально-можливого часу регулювання швидкості потоку. Як видно з (13), (15), для необоротної реакції ($\delta_0 \rightarrow \infty$), еквівалентній у даному аспекті оборотній при $\Delta\Phi = 0 \Leftrightarrow \Phi_1(\bar{\tau}) \equiv \Phi_2(\bar{\tau})$, закон $\bar{v}(\bar{\tau})$ і теоретично максимальний час регулювання визначаються згідно формул

$$\left. \begin{aligned} \bar{v} = \Phi_1(\bar{\tau}) \leq 1 &\Rightarrow \bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}} = \bar{\tau}(\Phi_1 = 0), \\ \bar{v} \approx 1 - \bar{k}_{o1}\bar{\tau} &\Rightarrow \bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}}(d_1 = 0) = 1/\bar{k}_{o1} \end{aligned} \right] \quad (A_1 \rightarrow \alpha A_2), \quad (19)$$

тобто об'ємну швидкість слід логічно тільки зменшувати за законом дезактивації каталізатора.

Регулювання можливе до моменту часу $\bar{\tau} \rightarrow \bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}}$, коли $\bar{v} \rightarrow 0$; це відповідає переходу неперервного режиму в періодичний зі зниженням до нуля продуктивності. При $\bar{\tau} \geq \bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}}$ внаслідок припинення реакції та надходження реагенту матиме місце просте перемішування суміші без зміни номінальних концентрацій інгредієнтів.

При відсутності дезактивації прямої реакції ($\Phi_1 \equiv 1$), як слідує з (13) і (15),

$$\left. \begin{aligned} \bar{v} = \frac{\bar{w}_{01} - \bar{w}_{02}\Phi_2}{\bar{w}_{01} - \bar{w}_{02}} &\equiv 1 + \frac{1 - \Phi_2(\bar{\tau})}{\delta_0} \geq 1, \\ \bar{v} \approx 1 + \frac{1}{\delta_0} \bar{k}_{o2}\bar{\tau} &\quad (\bar{k}_{o2}\bar{\tau} \ll 1) \end{aligned} \right] \quad (k_{o1} = 0), \quad (20)$$

отже швидкість потоку $\bar{v}(\bar{\tau})$ необхідно з часом лише збільшувати стосовно номіналу для своєрідної компенсації вагомої «переваги» [$\Phi_1 = 1 \geq \Phi_2(\bar{\tau})$] прямої реакції над зворотною; при цьому продуктивність апарата підвищуватиметься.

Максимально можливий час регулювання

$$\left. \begin{aligned} \bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}} &= \bar{\tau}(\Phi_2 = 0), \\ \bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}}(d_2 = 0) &= 1/\bar{k}_{o2} \end{aligned} \right] \quad (k_{o1} = 0). \quad (21)$$

У момент часу $\bar{\tau} = \bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}}$ реакція стане необоротною; подальше регулювання $\bar{v}(\bar{\tau})$ не потрібне, так як система «автоматично» ($\Phi_1 = 1, \Phi_2 = 0$) перейде в стаціонарний режим. Продуктивність зросте, теоретично в $v/v_0 = (1 + \delta_0)/\delta_0 = \bar{v}_{\max}^{\text{pez}}$ разів; великий «позитивний» ефект спостерігатиметься при $\delta_0 \ll 1 \Rightarrow v/v_0 \approx 1/\delta_0 \gg 1$, проте його «негативна» сторона очевидна: $\delta_0 \rightarrow 0 \Rightarrow \tau_0 \rightarrow \infty \Rightarrow v_0 \rightarrow 0$.

За відсутності дезактивації каталізатора зворотної реакції ($\Phi_2 \equiv 1$)

$$\left. \begin{aligned} \bar{v} = \frac{\bar{w}_{01}\Phi_1 - \bar{w}_{02}}{\bar{w}_{01} - \bar{w}_{02}} &\equiv \frac{(1 + \delta_0)\Phi_1(\bar{\tau}) - 1}{\delta_0} \leq 1, \\ \bar{v} \approx 1 - \frac{1 + \delta_0}{\delta_0} \bar{k}_{o1}\bar{\tau} &\quad (\bar{k}_{o1}\bar{\tau} \ll 1) \end{aligned} \right] \quad (k_{o2} = 0), \quad (22)$$

звідки існує єдина можливість зменшення $\bar{v}(\bar{\tau})$ до моменту часу, коли швидкості реакцій зрівняються ($\bar{w}_{01}\Phi_1 = \bar{w}_{02} \Rightarrow \bar{v} = 0$ – припинення функціонування системи).

Максимальний інтервал часу регулювання

$$\left. \begin{aligned} \bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}} &= \bar{\tau}(\Phi_1 = \bar{w}_{02}/\bar{w}_{01}), \\ \bar{\tau}_{\max}^{\text{pez}}(d_1 = 0) &= \Delta\bar{w}_0/(\bar{w}_{01}\bar{k}_{o1}) \end{aligned} \right] \quad (k_{o2} = 0). \quad (23)$$

У кінці зазначимо, що при наявності дезактивації обох підсистем « i - реакція + каталізатор» ($k_{o(i)} > 0$) за довільних залежностей $\Phi_i(\bar{\tau})$ подібний аналіз порівняно складний і може стати предметом окремого дослідження.

Висновки

1. Аналітично встановлено загальні умови підтримування стаціонарного ($\varepsilon_i = c_i / c_{0i} - 1 = 0$) режиму роботи системи «реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + твердий каталізатор + проточний РІЗ» при дезактивації каталізатора за рахунок регулювання об'ємної швидкості $\bar{v}(\bar{\tau})$ потоку реагентів.

2. Обчислено закон $\bar{v}^{pez} = f(\Phi_i)$ і теоретично максимальний час регулювання $\bar{\tau}_{\max}^{pez}$ для окремих випадків різного характеру зменшення факторів дезактивації $\Phi_i(\bar{\tau}) \leq 1$ каталізатора прямої та зворотної реакцій: $\bar{v}^{pez}(\Phi_i) \Rightarrow \varepsilon_i(\bar{\tau} \leq \bar{\tau}_{\max}^{pez}) = 0$.

3. Реальне значення часу регулювання визначатиметься допустимим відносним зниженням продуктивності реактора, пропорційного величині $\bar{v}(\bar{\tau})$.

4. Доведено, що для оборотної реакції протягом певного відрізка часу фігурує теоретична можливість саморегулювання ($\bar{v}^{pez} \equiv 1$) стаціонарного режиму за умови «жорсткого» зв'язку між номінальними $\bar{w}_{0i}$ та миттєвими $\bar{w}_i = \bar{w}_{0i} \Phi_i(\bar{\tau})$ швидкостями реакцій: $\bar{w}_{01} \Phi_1 - \bar{w}_{02} \Phi_2 = \Delta \bar{w}_0 = \text{const}$.

РЕЗЮМЕ

Аналітично встановлено загальні умови підтримування стаціонарного режиму роботи системи «каталітична реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + проточний РІЗ» при дезактивації твердого каталізатора за рахунок регулювання об'ємної швидкості потоку реагентів. Обчислено закон і теоретично максимальний час регулювання для окремих випадків різного характеру зменшення факторів дезактивації каталізатора прямої та зворотної реакцій. Доведено, що лише для оборотної реакції протягом деякого відрізка часу існує теоретична можливість саморегулювання стаціонарного режиму за умови конкретного зв'язку між номінальними та миттєвими швидкостями реакцій.

РЕЗЮМЕ

Аналитически установлены общие условия поддержания стационарного режима работы системы «каталитическая реакция $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + проточный РИС» при дезактивации твердого катализатора за счет регулирования объемной скорости потока реагентов. Вычислено закон и теоретически максимальное время регулирования для отдельных случаев различного характера уменьшения факторов дезактивации катализатора прямой и обратной реакций. Доказано, что только для обратимой реакции в течение некоторого отрезка времени существует теоретическая возможность саморегулирования стационарного режима при условии конкретной связи между номинальными и мгновенными скоростями реакций.

SUMMARY

Common conditions of maintenance of a stationary operating mode of the system «catalytic reaction $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + perfect-mixing continuous reactor» at deactivation of the solid catalyst due to regulation of volumetric speed of a stream of reagents are analytically established. The law and theoretically maximum time of regulation for separate cases of various character of decrease of factors of deactivation of the catalyst of direct and reverse reactions are calculated. It is proved that only for reversible reaction during the some interval of time there is a theoretical possibility of self-regulation of a stationary operating mode under condition of concrete connection between nominal and instantaneous reaction rates.

ЛІТЕРАТУРА

- Евдокимов Д. В. Анализ тенденций развития современного математического и численного моделирования / Д. В. Евдокимов, А. А. Кочубей, Н.В. Поляков // Вісник ДНУ. Серія «Моделювання». – 2009. – № 8. – С. 3–17.
- Жоров Ю. М. Кинетика промышленных органических реакций / Ю. М. Жоров. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
- Лучейко И. Д. Разработка реакторов для каталитических процессов в системе жидкость – твердое тело, сопровождающихся газовой выделением / И. Д. Лучейко / Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.08, 05.17.04 / Гос. ун-т «Львовская политехника». – Львов, 1993. – 16 с.
- Лучейко І. Д. Малі збурення концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (реакція $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2$) / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2005. – № 9. – С. 57–65.
- Лучейко І. Д. Хімічний реактор як перетворювач сигналу концентрації / І. Д. Лучейко // 10 наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя: Тези доп. – Тернопіль, 2006. – С. 180.
- Лучейко І. Д. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$) / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко, Я. М. Гумницький // Вісник ТДТУ ім. І. Пулюя. – 2006. – Т. 11, № 3. – С. 195–204.

7. Лучейко І. Д. Особливості перехідного режиму роботи проточного реактора ідеального змішування при гармонічному збуренні концентрації реагенту у випадку оборотної реакції $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ / І. Д. Лучейко, М. П. Ямко, В. І. Гетманюк // Вісник ТДТУ ім. І. Пулюя. – 2007. – Т. 12, № 1. – С. 103–111.
8. Лучейко І. Д. Розрахунок статичних параметричних чутливостей системи «проточний реактор ідеального змішування + реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » як перетворювача сигналу концентрації / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2007. – № 11. – С. 43–45.
9. Лучейко І. Д. Стійкість системи «проточний реактор змішування + паралельна реакція $A_1 \rightarrow \alpha_i A_{i+1}$ » щодо збурення вхідної концентрації реагенту / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 13. – С. 59–64.
10. Лучейко И. Д. Параллельная реакция $A_1 \rightarrow \alpha_i A_{i+1}$ в проточном реакторе смешения при гармоническом возмущении концентрации A_1 на входе / И. Д. Лучейко // IV Всеукр. научно-техн. конф. «Актуальные вопросы теорет. и прикл. биофизики, физики и химии»: Тезисы докл. – Севастополь, 2008. – С. 111–113.
11. Лучейко І. Д. Дезактивація каталізатора в системі «реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + реактор ідеального витиснення» / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – № 14. – С. 58–65.
12. Лучейко И. Д. Аналитический расчет рационального срока эксплуатации дезактивирующего твердого катализатора реакции $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ в проточном реакторе идеального смешения / И. Д. Лучейко // V Международная научно-техн. конф. «Актуальные вопросы теорет. и прикл. биофизики, физики и химии»: Тезисы. докл. – Севастополь, 2009. – С. 232–235.
13. Лучейко І. Д. Гармонічні збурення концентрації реагенту в проточному реакторі ідеального змішування (послідовна реакція $\nu_1 A_1 \rightarrow \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3$) / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2009. – № 15. – С. 59–64.
14. Лучейко І. Д. Збурення початкової концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (послідовна реакція $\nu_1 A_1 \rightarrow \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3$) / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2009. – № 16. – С. 47–52.
15. Лучейко І. Д. Ефект саморегулювання стаціонарного режиму роботи системи «каталітична реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + проточний реактор змішування» при дезактивації каталізатора / І. Д. Лучейко // Міжнар. наук.-техн. конф. «Фундаментальні та прикл. проблеми сучасних технологій»: Тези доп. – Тернопіль, 2010. – С. 420, 421.
16. Лучейко І. Д. Система «проточний реактор змішування + оборотна послідовна реакція $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3$ » як перетворювач сигналу концентрації / І. Д. Лучейко // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2010. – № 17. – С. 40–47.
17. Lucheyko I. D. Analysis of amplitude-frequency characteristics of system «perfect-mixing continuous reactor + consecutive reaction $\nu_1 A_1 \rightarrow \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3$ » / I. D. Lucheyko // XIX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Vol. 1: abstracts. – Volgograd, 2011. – P. 532.

Поступило до редакції 05.06.2012 р.

ПАМ'ЯТНІ ДАТИ

*В. П. Кравець, Б. Д. Гришук**Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка***КАФЕДРИ ХІМІЇ ТНПУ ІМ. ВОЛОДИМИРА ГНАТЮКА – 60 РОКІВ**

Однією із найстаріших в університеті є кафедра хімії, яка почала функціонувати 2 вересня 1952 року згідно наказу Міністерства вищої освіти СРСР №963 від 7 червня 1952 р. «Про кафедри Кременецького педагогічного інституту». Першим завідувачем кафедри хімії був кандидат технічних наук, доцент Ревва Ф. К. Він очолював кафедру хімії до 1955 р.

Станом на 01.09.1952 р. на кафедрі хімії Кременецького державного педагогічного інституту працювало четверо викладачів: кандидат технічних наук, доцент Ревва Ф. К.; старший викладач Ускова О. Т.; викладач Бурбан Н. М.; асистент Шиманська О. А.

З 1965 по 1969 рр. кафедру хімії очолював кандидат хімічних наук, доцент Крайнер З. Я., випускник Чернівецького державного університету, учень професора Г. Т. Пілюгіна, завідувача кафедри органічної хімії згаданого вузу.

В 1969р. Кременецький державний педагогічний інститут перебазовується в м. Тернопіль і одержує нову назву – Тернопільський державний педагогічний інститут.

Станом на 1 вересня 1969 р. на кафедрі хімії Тернопільського державного педагогічного інституту працювали: доценти Крайнер З. Я. – завідувач кафедри, Сташко Н. М.; старші викладачі Бурбан Н. М., Юхновська Т. Л., Гудзь П. Ф., Дробочький А. С., Романишина Л. М.; асистенти Зеленська (Грицюк) А. С., Харченко Б. І.

3 серпня 1974 року новим ректором інституту було призначено доктора біологічних наук Явоненка О. Ф., який у вересні 1975 року був обраний за конкурсом на посаду завідувача кафедри хімії.

В 1976 році кафедра хімії була поділена на дві кафедри: неорганічної і органічної та біологічної хімії, які відповідно очолили кандидат хімічних наук, доцент Т. С. Куратова та доктор біологічних наук, професор О.Ф. Явоненко.

Станом на 1 вересня 1976 р. на кафедрі неорганічної хімії Тернопільського державного педагогічного інституту працювали: доценти Куратова Т. С., Сташко Н. М., Дяченко М. П., Цветкова Л. Б., Дробочький А. С., Свинко Й. М.; старші викладачі Бурбан Н. М., Ухарова Ю. А.; асистенти Зеленська (Грицюк) А. С., Харченко Б. І., Бодров В. П.

На цей же час на кафедрі органічної і біологічної хімії Тернопільського державного педагогічного інституту працювали: професор Явоненко О. Ф.; доценти Крайнер З. Я., Грушко С. Й.; старші викладачі Гудзь П. Ф., Юхновська Т. М., Крутовський С. В.; асистенти Романишина Л. М., Яковенко Б. В., Янчук М. І.

Слід відзначити, що з приходом проф. Явоненка О.Ф. крім досліджень в області органічної хімії (доц. Крайнер З.Я.) почали інтенсивно розвиватися наукові дослідження в області біологічної хімії для чого була створена і оснащена приладами та реактивами науково-дослідна лабораторія. У січні 1982 р. О. Ф. Явоненко призначений ректором Чернігівського педагогічного інституту ім. Т. Шевченка і переїжджає до м. Чернігова.

У січні 1982 р. на посаду доцента кафедри неорганічної хімії було обрано кандидата хімічних наук, старшого наукового співробітника, випускника Чернівецького державного університету Грищука Б.Д. В червні 1983 р. Б.Д. Грищука обрано завідувачем кафедри органічної та біологічної хімії.

З 1984р. по 1987 р. кафедру неорганічної хімії очолювала кандидат хімічних наук, доцент Царьова Н. В. З 1983 р. по 1987 р. кафедру органічної і біологічної хімії очолював кандидат хімічних наук, доцент Гришук Б. Д. В 1987 році кафедри неорганічної та органічної і біологічної хімії знову об'єднали в одну кафедру хімії, яку з того часу очолює доктор хімічних наук, професор, член Нью-Йоркської Академії наук, відмінник народної освіти України Гришук Б. Д.

Станом на 1 вересня 1987 р. на кафедрі хімії Тернопільського державного педагогічного інституту працювали: доценти Гришук Б. Д. – завідувач кафедри, Дробочький А. С., Царьова Н. В., Крутовський С. В., Бодров В. П., Янчук М. І., Ахметшин А. Г.; старші викладачі Романишина Л. М., Курант В. З., Столяр О. Б.; асистенти Зеленська (Грицюк) А. С., Харченко Б. І., Іванченко Г. Ю., Шандрук Р. М.

Оскільки матеріально-технічна база для виконання науково-дослідних робіт була недостатня, то основна маса викладачів займалися виключно методичною роботою. Практично всі хімічні курси читалися виключно випускниками інших вузів України.

Головним завданням, яке постало перед завідувачем кафедри стало створення належної матеріальної бази для проведення експериментальних досліджень в області органічної хімії. Кошти на реагенти та прилади акумулювалися шляхом виконання госпдоговірних робіт з Інститутом органічної хімії НАН України та Надвірнянським нафтопереробним заводом керівником яких був Гришук Б. Д.

Госпдоговірних робіт інші кафедри факультету в той час не мали. В цей період були придбані такі прилади: спектрофотометр ИКС-29, спектрофотометр СФ-20, спектрофотометр СФ-26, газові хроматографи ЛХМ-80, 3700, Агат, рідинний хроматограф Міліхром-4, що дозволило оперативно і надійно встановлювати структуру нових синтезованих сполук. В 1985 році на цих госпдоговірних темах почав працювати Горбовий П.М., який багато зробив для становлення і розвитку лабораторії хімії ненасичених сполук. Створення нової науково-дослідної лабораторії дозволило інтенсифікувати, як студентську так і викладацьку, науково-дослідну роботу в області органічної хімії.

На початку 80 рр. XX ст. українськими вченими М. І. Ганущаком, Б. Д. Грищуком, А. В. Домбровським було встановлено, що крім галогенідів, в реакцію з ненасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеofilів вступають сульфати, нітрати та тетрафлуороборати арилдіазонію з утворенням продуктів приєднання до кратного зв'язку арильної групи та аніона. Відкрита ними реакція була названа реакцією аніонарилювання. Якщо в ролі аніоноідного реагента виступає хлорид натрію, то реакція Меєрвейна стає частковим випадком реакції аніонарилювання. Реакція аніонарилювання виявилась зручним препаративним методом одержання важкодоступних сполук, що відносяться до різних класів органічних сполук: хлоридів, бромідів, тіо- та ізотіоціанатів, N,N-діалкілдитіокарбаматів, O-алкілксантогенатів, O,O-діалкіл(діарил)дитіофосфатів, нітросполук, спиртів, етерів та естерів, що знайшли застосування як синтони в тонкому органічному синтезі, біологічно активні речовини, присадки до мастил та компоненти полімерних композицій.

Постійні творчі контакти зав'язались між кафедрою органічної та біологічної хімії з Інститутом органічної хімії АН України, Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії АН України, Інститутом фізичної хімії ім. Л. Писаржевського АН України, Науково-дослідним інститутом медико-екологічних проблем МОЗ України, Львівським державним університетом ім. Івана Франка, Львівським політехнічним інститутом.

Кафедра органічної та біологічної хімії Тернопільського державного педагогічного інституту стала одним із центрів, де ведуться інтенсивні і важливі дослідження в області хімії ненасичених сполук та ароматичних солей діазонію, що стало основною причиною проведення XVI Всеукраїнської конференції з органічної хімії вперше на базі педагогічного інституту.

В Тернопіль для участі в роботі XVI Всеукраїнської конференції приїхало більше 320 учасників з провідних академічних, галузевих та вищих учбових закладів України. Робота конференції тривала п'ять днів і пройшла на високому рівні. Співголовами оргкомітету конференції були директор Інституту органічної хімії НАН України, академік Л. М. Марковський і ректор нашого університету В. П. Кравець.

На пленарному засіданні з доповіддю про результати досліджень в області хімії ненасичених сполук виступив Б.Д. Гришук, яка викликала інтерес у учасників конференції.

Основним завданням об'єднаної кафедри стало підвищення якості підготовки майбутніх вчителів хімії та біології, над яким постійно працював викладацький склад кафедри.

Згідно наказу Міністерства освіти УРСР № 90 від 1 квітня 1985 р., кафедра хімії, як одна з кращих в Україні, була затверджена опорною і координувала роботу кафедр хімії Київського ім. О. М. Горького, Житомирського, Ніжинського, Уманського, Черкаського та Чернігівського педінститутів.

Одним з основних завдань які стояли перед опорною кафедрою – координація методичної роботи на всіх кафедрах хімії, що входили до цього об'єднання та вивчення досягнень кожної із них з метою покращення підготовки майбутніх вчителів, що в подальшому узагальнювалось у вигляді рекомендацій. Виїзні засідання проводились два рази на рік в різних вузах регіону. Кафедра хімії Тернопільського державного педагогічного інституту була опорною впродовж п'яти років з 1985 по 1990 р. включно.

В цей же період (1985-1990 рр.) на кафедрі хімії була розроблена і впроваджена в практику модульна система навчання. Для її впровадження в практику викладачами кафедри було розроблено їх методичне забезпечення. Тексти модулів включали питання як репродуктивного характеру так і такі

завдання, що вимагали активності знань, логічного мислення, творчого підходу. Викладачі кафедри розробили наскрізні модульні контролі, які давали можливість більш широко розглядати досліджене явище, відслідковувати його на різних системних рівнях або для різних груп об'єктів із залученням знань одержаних з інших дисциплін. Проводились також експериментальні контрольні творчого характеру. Кафедра хімії була лідером з цього напрямку роботи в нашому вузі та Україні, про що свідчить лист Міністерства освіти № 01/223 від 4 березня 1991 р. направлений ректорам педагогічних інститутів про ознайомлення та використання у практичній діяльності досвіду роботи кафедри хімії Тернопільського педінституту з впровадження модульної системи навчання.

У 2007 р. на базі нашого вузу була організована і проведена наукова конференція «Домбровські хімічні читання – 2007». III Всеукраїнська конференція “Домбровські хімічні читання” відбулася на базі Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка з 16 до 18 травня 2007 р. Співорганізаторами конференції виступили Інститут органічної хімії НАН України (м. Київ) та Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (м. Київ). До оргкомітету було подано 120 заявок на участь у конференції. У конференції безпосередньо взяло участь 90 представників з 26 наукових установ та навчальних закладів України, зокрема Інституту органічної хімії НАН України, Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Інституту ендокринології та обміну речовин ім. В. П. Комісаренка АМН України, НТК «Інститут монокристалів» НАН України, Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, Львівського національного університету ім. Івана Франка, Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна, Дніпропетровського національного університету, Чернівецького національного університету ім. Юрія Федьковича.

З доповідями про життєвий шлях та науково-педагогічну діяльність проф. А. В. Домбровського виступили: директор Інституту органічної хімії НАН України, академік НАН України, проф. Лозинський М. О. та заступник директора Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, член.-кор. НАН України, проф. Ковтун Г. О.

На конференції працювало 3 секції: «Синтез органічних сполук», «Будова і реакційна здатність органічних сполук» та «Актуальні питання методики викладання органічної хімії у вищій школі», на яких було заслухано 35 усних та 116 стендових доповідей. Серед зарубіжних учасників – представники Інституту органічної хімії Університету Юстуса Лібіха, м. Гессен (Німеччина), Університету м. Грац (Австрія), Познанського медичного університету ім. Кароля Марцінковського (Польща).

Двічі (1990, 2003 рр.) на базі кафедри хімії були проаєднені 27 та 40 Всеукраїнські учнівські олімпіади з хімії. Так в 40-й Всеукраїнській учнівській олімпіаді з хімії взяли участь 175 школярів з усіх регіонів України. Експериментальний тур проходив на базі кафедри хімії. На закритті олімпіади виступили голова журі професор Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна Ю. В. Холін та представник Міністерства освіти і науки України Г. І. Мальченко. Вони високо оцінили рівень експериментального туру, підготовленого викладачами кафедри хімії. Члени оргкомітету та журі олімпіади були приємно вражені матеріальною базою кафедри хімії, хіміко-біологічного факультету та університету. Про це йшлося під час їх зустрічі з ректором вузу.

Творча і здорова змагальна атмосфера в колективі сприяла тому, що чотири викладачі кафедри захистили дисертації на здобуття наукового ступеня доктора наук:

- 1995 р. – Гришук Б. Д., спеціальність 02.00.03 – органічна хімія;
- 1998 р. – Романишина Л. М., спеціальність 13.00.04 – теорія і методика професійної освіти;
- 2003 р. – Курант В. З., спеціальність 03.00.10 – іхтіологія;
- 2004 р. – Столяр О. Б., спеціальність 03.00.04 – біохімія.

З 1997 р. кафедра випускає «Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Серія: хімія», що є науковим фаховим виданням. Головним редактором цього видання є проф. Гришук Б.Д. За цей період здійснено 19 випусків.

Обдаровані випускники факультету можуть продовжити навчання в магістратурі та аспірантурі за такими напрямками: 02.00.03 – органічна хімія; 03.00.04 – біохімія; 03.00.10 – іхтіологія.

На сьогоднішній день на кафедрі успішно функціонує три науково-дослідні лабораторії:

1. Хімії ненасичених сполук (науковий керівник проф. Гришук Б. Д.);
2. Екологічної біохімії (науковий керівник проф. Курант В. З.);
3. Порівняльної біохімії і молекулярної біології (науковий керівник проф. Столяр О. Б.).

Детальна інформація про діяльність науково-дослідних лабораторій приведена нижче.

Науково-дослідна лабораторія хімії ненасичених сполук

Лабораторія почала функціонувати з 1985 р.

Науковий керівник лабораторії – Гришук Б. Д., доктор хімічних наук, професор.

Співробітники лабораторії:

кандидат хімічних наук, доцент, старший науковий співробітник Барановський В. С.,

кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник Тулайдан Г. М.,

асистент, молодший науковий співробітник Симчак Р. В.,

молодший науковий співробітник Петрушка Б. М.,

молодший науковий співробітник Яцюк В. М.

За період з 1985 по 2012 р. співробітниками лабораторії:

- досліджено взаємодію ароматичних солей діазонію з моно- та біненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів різної сили;
- розроблено одностадійні ефективні методики синтезу жирноароматичних галогенідів, тіоціанатів, ізотіоціанатів, N,N-діетилдитіокарбаматів, O-алкілксантогенатів, O,O-діалкілдитіофосфатів, спиртів, етерів та естерів, що представляють інтерес як біологічно активні речовини, присадки до мастил, мономери, органічні люмінофори та напівпровідники;
- запропоновано механізми реакцій арилдіазонієвих солей з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів різної сили в каталітичних і некаталітичних умовах.

Основні напрямки діяльності лабораторії:

- синтез нових органічних речовин – продуктів аніонарилювання ненасичених сполук та дослідження їх фізико-хімічних властивостей;
- розробка методик регіоселективного синтезу похідних ненасичених сполук та ароматичних солей діазонію;
- пошук умов гетероциклізації продуктів тіоціанатоарилювання ненасичених карбонових кислот та їх похідних з метою одержання нових функціональних похідних тіазолу;
- дослідження нових нуклеофільних реагентів в реакціях аніонарилювання та Гаттермана-Зандмейєра;
- встановлення структури хімічних сполук методами ІЧ та УФ спектроскопії;
- аналіз сумішей органічних речовин методами газової та вискоефективної рідинної хроматографії;
- дослідження перебігу хімічних процесів за допомогою електрохімічних методів аналізу (кондуктометрії, потенціометрії, полярографії та вольтамперометрії);
- квантово-хімічні дослідження органічних сполук та механізмів реакцій.

Співробітниками лабораторії з 1994 р. по даний час виконано 7 держбюджетних тем, які фінансувались Міністерством освіти і науки України.

Активна участь у виконанні держбюджетних тем сприяла науковому росту працівників кафедри та сприяла зміцненню її матеріальної бази. За держбюджетною тематикою лабораторії хімії ненасичених сполук захищено Гришуком Б. Д. докторську дисертацію («Реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів» 1995 р., 02.00.03 – органічна хімія), чотири кандидатські дисертації Горбовим П. М. («Реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками у присутності тіоціанат- і N,N-діетилдитіокарбамат-іонів» 1994 р., 02.00.03 – органічна хімія), Загричуком Г. Я. («Реакції тетрафтороборатів арилдіазонію з алільними сполуками та солями неорганічних і органічних кислот» 2000 р., 02.00.03 – органічна хімія), Барановським В. С. («Реакції ароматичних солей діазонію з біненасиченими сполуками з ізольованими кратними зв'язками у присутності тіоціанат-нуклеофілу» 2004 р., 02.00.03 – органічна хімія), Тулайдан Г. М. («Купрокаталітичне хлоро(бромо, тіоціанато)арилювання похідних пропену» 2009 р., 02.00.03 – органічна хімія), керівником яких є професор Гришук Б.Д.

До виконання держбюджетних тем широко залучаються студенти. Одержані ними результати оформляються у вигляді магістерських, дипломних та курсових робіт.

Співробітниками лабораторії опубліковано понад 350 наукових праць. В даний час в лабораторії виконується 1 докторська та 3 кандидатські дисертації.

Лабораторія співпрацює з такими науковими установами та вищими навчальними закладами як: Інститут органічної хімії НАН України, Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, НДІ Медико-екологічних проблем МОЗ України, Львівський національний університет ім. Івана Франка, Національний університет «Львівська політехніка», Львівський національний медичний університет ім.

Данила Галицького, Чернівецький університет ім. Ю. Федьковича, Тернопільський державний медичний університет ім. І. Горбачевського.

Науково-дослідна лабораторія екологічної біохімії

Науково-дослідна лабораторія екологічної біохімії (до 1990 р. лабораторія обміну речовин) була створена в 1975 р. під керівництвом доктора біологічних наук, професора О.Ф. Явоненка. На той час в лабораторії проводилися дослідження обміну речовин в рубці жуйних тварин, так як керівник лабораторії проф. О. Ф. Явоненко був вихідцем із відомої на той час школи біохіміків сільськогосподарських тварин, засновником якої був доктор біологічних наук, професор, член-кореспондент Академії наук УРСР С. З. Гжицький. В 1978 р. ст. викладач кафедри Б. В. Яковенко захистив першу виконану на базі лабораторії кандидатську дисертацію на тему «Хімічна природа і фізіологічна роль пігменту слизової оболонки рубця великої рогатої худоби» за спеціальністю 03.00.04 - біохімія.

Виходячи з того, що в інституті не було можливості утримувати віварій із с/г та лабораторними тваринами, було прийнято рішення переорієнтувати роботу лабораторії на дослідження біохімії гідробіонтів, зокрема прісноводних риб. Для цього в головному корпусі інституту, який був введений в експлуатацію в 1977 р., було створено аквакомплекс.

У проведенні зазначених досліджень активно включилися доцент С. В. Крутовський, який вивчав обмін ліпідів, ст. викладач Б. В. Яковенко, який досліджував обмін амінокислот, асистент Р. М. Шандрук охопив вуглеводний обмін, а ст. лаборант В. З. Курант – обмін білків та нуклеїнових кислот. В 1982 р. на кафедру органічної та біологічної хімії пройшла за конкурсом О. Б. Столяр, яка долучилася до цих досліджень.

Проф. О.Ф. Явоненко започаткував практично новий на той час науковий напрямок досліджень – екологічну біохімію тварин, переважно гідробіонтів, що згодом формується у потужну наукову школу. Протягом п'яти-семи років колектив лабораторії формує науково-експериментальну базу, здійснює на високому рівні наукові дослідження, що публікуються у провідних наукових виданнях («Український біохімічний журнал», «Гидробиологический журнал», «Вопросы ихтиологии», «Доповіді АН УРСР» та ін.), а також у матеріалах міжнародних, всесоюзних та всеукраїнських конференцій. Значно покращується матеріально-технічна база лабораторії, в ній з'являються амінокислотний аналізатор, ультрацентрифуга, спектрофотометри та інші прилади.

Першою дисертацією з цієї тематики була кандидатська дисертація В. З. Куранта «Вміст білків і нуклеїнових кислот в тканинах деяких прісноводних риб та їх залежність від віку і сезону» захищена у 1984 р. за спеціальністю 03.00.04 - біохімія. Одночасно в лабораторії обміну речовин викладач кафедри Л. М. Романишина проводила дослідження і на лабораторних тваринах, за результатами яких нею у 1985 р. була захищена кандидатська дисертація на тему «Вплив екзогенної аскорбінової кислоти і нікотинамід у реакцію відновного амінування α -кетоглутарату в органах морських свинок і кроликів» (03.00.04 - біохімія).

Не зважаючи на те, що проф. О. Ф. Явоненко вже в той час не працював в Тернопільському педагогічному інституті (12 січня 1982 р. він був призначений на посаду ректора Чернігівського державного педагогічного інституту), дослідження в лабораторії екологічної біохімії продовжувалися.

Співробітниками лабораторії виконано 7 держбюджетних тем.

Підсумком десятирічних досліджень в лабораторії екологічної біохімії (1993-2003 рр.) стали успішні захисти 2-ох докторських та 4-ох кандидатських дисертацій, які біли виконані під керівництвом доктора біологічних наук, професора В. В. Грубінка.

Докторські дисертації:

В. З. Курант «Роль білкового обміну в адаптації риб до дії іонів важких металів», Київ, 2003.

О. Б. Столяр «Роль металотіонеїнів в детоксикації іонів міді, цинку, марганцю та свинцю в організмі прісноводних риб і молюсків», Львів, 2004.

Кандидатські дисертації:

В. О. Хоменчук «Біохімічні особливості проникнення і розподілу деяких важких металів в організмі коропа лускатого», Львів, 2003.

Ю. В. Синюк «Обмін амінокислот і фракційних склад білків у організмі коропа за дії іонів марганцю, цинку, міді та свинцю», Львів, 2003.

Н. Г. Зінковська «Функціонування антиоксидантних систем у крові риб при інтоксикації йонами міді, цинку, марганцю і свинцю», Чернівці, 2003.

Г. Б. Чайковська «Роль ліпідів в адаптації мозку риб до дії важких металів», Чернівці, 2005.

В 2006–2008 р.р. в лабораторії було виконані перші міжнародні проекти керівником яких була проф. Столяр О.Б.

В цей період під керівництвом Столяр О.Б. було виконано дві кандидатські дисертації:

1. Фальфушинська Г. І. Роль металотіонеїнів коропа (*Cyprinus carpio* L.) та рака (*Astacus leptodactylus* Eschscholtz) в адаптації організму до забруднення водного середовища., 2005 р.

2. Мудра А. Є. Вивчення біохімічних процесів у гепатоцитах коропа і рака за дії пошкоджуючих чинників середовища, 2008 р.

За тематикою наукових досліджень лабораторії захистив кандидатську дисертацію Р. Б. Балабан та подав до захисту В. Я. Бияк. В лабораторії виконуються магістерські та дипломні роботи, що вселяє надію на подальший розвиток досліджень з вищезазначеної тематики.

Науково-дослідна лабораторія порівняльної біохімії і молекулярної біології

Науковий керівник лабораторії – Столяр О.Б., доктор біологічних наук, професор кафедри хімії. Лабораторія почала функціонувати з 01.06.2008 року.

Співробітники лабораторії: кандидат біологічних наук, ст. н. с Фальфушинська Г.І., м.н.с., Гнатишина Л.Л. – аспірант кафедри хімії.

Наукові дослідження виконуються у межах НДР „Еволюція молекулярних систем антистресорного захисту у прісноводних тварин» тема № 0106U012429, 2007 – 2011 рр.

В НДЛ виконуються також міжнародні двосторонні наукові проекти МОН України:

- 2009–2010 рр. – НДР „Токсична дія нових інсектицидів на прісноводних риб” спільно з Індійським інститутом хімічної технології (CSIR), Хайдарабад, Індія.

- 2009–2010 рр. – Спільний проект Фонду Фундаментальних досліджень "ДФФД - БРФФД - 2009" Оцінка систем антистресорної відповіді прісноводних двостулкових молюсків в Україні і Республіці Білорусь, спільно з Міжнародним державним екологічним університетом імені О.Д. Сахарова. Мінськ, Республіка Білорусь.

- 2009–2010 рр. «Біомаркери двостулкових молюсків для оцінки і моніторингу біологічної дії антропогенної діяльності в Україні», спільно з Університетом Інсбруку, Відділ Зоології / Екофізіології, Австрія.

- 2009–2010 рр. «Біотестування забруднення води потенційно токсичними субстанціями», спільно з Лімнологічним Науковим Інститутом Балатону, Угорщина.

- 2008–2010 рр. «Металотіонени Карпових. Оцінка адаптації до природного і модельного стресу», спільно з Національним університетом Пукійонга, Департамент аквакультури, Пусан, Республіка.

Прийнята до виконання науково-дослідна робота «Біомаркери гідробіонтів у індикації впливу локальних та глобальних пошкоджуючих чинників на водні екосистеми» (2010–2012 рр.).

Завершено виконання двосторонніх міжнародних проектів МОН України:

За цей період співробітниками лабораторії опубліковано 32 наукові праці, в т. ч. 2 Деклараційні патенти. Результати роботи НДЛ регулярно доповідаються на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

У НДЛ виконуються кандидатські та докторські дисертації за спеціальністю 03.00.04–Біохімія. Захищено 3 кандидатські дисертації:

В 2010 р. захистили дисертації:

- Міщук О. «Стан металотіонеїнів та системи антиоксидантного захисту в тканинах *Anodonta cygnea* L. в умовах забруднення водного середовища» на здобуття наукового ступеня кандидата біологічних наук. Керівником цієї роботи є професор Столяр О. Б.

- Романчук Л. Д. «Особливості функціонування металотіонеїнів та системи антиоксидантного захисту в тканинах жаби *Rana radibunda* за впливу пошкоджуючих чинників» на здобуття наукового ступеня кандидата біологічних наук. Керівником цієї роботи є професор Столяр О.Б.

Магістранти Прийдун Х. Б. (2009 р) нагороджена Дипломом І ступеня, а Турта О. О. (2012 р.) – Дипломом ІІІ ступеня Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт з природничих, технічних і гуманітарних наук у галузі „Біологічні науки”.

При НДЛ працює науково-експериментальна лабораторія «Екологічна хімія» Тернопільського відділення МАН України. Вихованці цієї лабораторії є призерами Всеукраїнських та Міжнародних юнацьких конкурсів науково-технічних робіт.

9 червня 1997 р. на базі Тернопільського державного педагогічного інституту створено Тернопільський державний педагогічний університет, якому 21 серпня 2004 р. надано статус національного.

Станом на 1 вересня 2012 р. персонал кафедри хімії Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка становить 16 штатних одиниць, з них 3 доктори наук, професори: Гришук Б. Д., Курант В. З., Столяр О. Б.; 5 кандидатів наук, доценти: Ахментшин А. Г., Гладюк М. М., Барановський В. С., Хоменчук В. О., Каспрук В. Б.; 1 асистент: Тулайдан Г. М.; 2 завідувачі навчальними лабораторіями: Олексюк Н. І., Петрушка Б. М.; 5 старших лаборантів: Губернаторова Д. М., Харченко В. П., Симчак Р. В., Сабат С. І., Бияк В. Я.



Колектив кафедри хімії Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Гнатюка.

(зліва направо: перший ряд – асист. Тулайдан Г. М., доц. Ахментшин А. Г., проф. Курант В. З., зав. кафедри проф. Гришук Б. Д., зав. навч. лабораторіями Олексюк Н. І., ст. лаборант Губернаторова Д. М., ст. лаборант Харченко В.П.; другий ряд – зав. навч. лабораторіями Петрушка Б.М., доц. Хоменчук В.О., доц. Барановський В.С., доц. Гладюк М.М., ст. лаборант Симчак Р.В., ст. лаборант Сабат С.І., ст. лаборант Бияк В.Я.).

Навчально-матеріальна та наукова база

В даний час на кафедрі функціонує 1 кабінет – методики викладання хімії; 6 навчальних лабораторій: неорганічної хімії, аналітичної хімії, фізичної і колоїдної хімії, органічної хімії, біологічної хімії, основ хімічного виробництва; 3 наукові лабораторії: хімії ненасичених сполук, екологічної біохімії, порівняльної біохімії і молекулярної біології.

За час існування кафедри викладачами підготовлено і видано 2 монографії, з грифом МОН України: 2 підручники (Гладюк М. М. Основи агрохімії. Хімія в сільському господарстві. – Київ, Ірпінь: Перун, 2003. – 288 с.; Гришук Б. Д. Органічна хімія. – Тернопіль: «Підручники і посібники», 2012. – 451 с.); 16 навчальних посібників для вищих навчальних закладів; 9 навчальних посібників для середніх загальноосвітніх навчальних закладів; 7 методичних рекомендацій для студентів вищих навчальних закладів; 2 навчальні програми, а також одержано 12 авторських свідоцтв на винаходи та патенти.

Одержані колективом кафедри хімії високі здобутки в навчально-виховній, науково-дослідній та методичній роботі дозволяють надіятись на подальший її розвиток в майбутньому.

ДО 100-РІЧЧЯ 3 ДНЯ НАРОДЖЕННЯ А. В. ДОМБРОВСЬКОГО

У 2012 році громадськість України відзначає 100-річчя з дня народження відомого українського вченого, хіміка-органіка, доктора хімічних наук, професора Андрія Володимировича Домбровського. Ім'я цього вченого добре відоме в Україні та за її межами.

Андрій Володимирович Домбровський народився 11 грудня 1912 року в селі Заріччя Пирятинського повіту Полтавської губернії в сім'ї службовця повітового суду. У 1919 році після смерті батька сім'я переїжджає у м. Вінницю, де проходять його дитинство і юність. Після закінчення у 1929 році семирічки Андрій Володимирович навчається у Харківському хіміко-технологічному технікумі, а закінчивши його, у 20 років розпочинає свою трудову діяльність на посаді начальника цеху заводу боєприпасів у м. Павлограді.

У 1935 році Андрій Володимирович вступає на хімічний факультет Московського університету ім. М.В. Ломоносова, який закінчує у 1941 році. З перших років навчання він виявляє неабиякий потяг і захоплення науковою роботою, відвідує науковий гурток, під керівництвом відомого вченого, член-кор. АН СРСР професора А.П. Терент'єва розпочинає досить плідні наукові дослідження, які мріє продовжити після закінчення університету. Але розпочинається війна... Вже 2-го липня молодого лейтенанта Домбровського А.В. мобілізують до діючої Армії і направляють на фронт. За чотири роки війни, з якої він повертається капітаном, бере участь у бойових діях на Волховському, Ленінградському та 4-му Українському фронтах. За мужність при виконанні бойових завдань Андрія Володимировича нагороджують двома орденами "Червоної Зірки" та "Вітчизняної війни II-го ступеня", медалями "За оборону Ленінграда" і "За перемогу над Німеччиною у Великій Вітчизняній війні 1941-1945 рр."

Після демобілізації Андрій Володимирович працює асистентом кафедри біохімії Вінницького медичного інституту. У 1946 році здійснюється його заповітна мрія, і він вступає до аспірантури Московського університету. Під науковим керівництвом член-кор. АН СРСР проф. А. П. Терент'єва Андрій Володимирович виконує і захищає у 1949 році кандидатську дисертацію на тему "Сульфування ненасичених вуглеводнів". Після закінчення аспірантури одержує направлення до Чернівецького університету, де отримує призначення на посаду доцента кафедри органічної хімії.

Працюючи в цьому закладі, Андрій Володимирович проявляє свій багатогранний талант науковця, педагога, вихователя. Він багато і плідно працює зі студентами. У 1954 році керівництво університету призначає його деканом факультету. В цьому ж році Андрій Володимирович вступає до докторантури при кафедрі органічної хімії Московського університету, після закінчення якої повертається до Чернівців.

В 1959 році Андрій Володимирович захищає докторську дисертацію на тему "Реакція галогенарилування та арилування ненасичених сполук ароматичними діазосполуками та її використання в органічному синтезі". У цьому ж році А. В. Домбровському присвоєно вчене звання професора кафедри органічної хімії.

На хімічному факультеті він читає курс "Органічна хімія" та спецкурси "Теоретичні основи органічної хімії", "Хімія ненасичених сполук" та "Органічний синтез". Плідно веде наукову та науково-методичну роботу, керує виконанням курсових та дипломних робіт, кандидатських дисертацій аспірантів та співробітників кафедри. З 1960 року Андрій Володимирович очолює наукову лабораторію при кафедрі органічної хімії, яка стає справжньою науковою, досить численною і талановитою "школою Домбровського". За період 1946-1976 рр. ним надруковано 275 наукових праць, запатентовано 5 винаходів. Під його керівництвом було підготовлено і захищено 3 докторські і 15 кандидатських дисертацій.

Крім наукової роботи Андрій Володимирович активно приймає участь у суспільному житті факультету, університету, міста. Так, у 1963-1965 рр. Андрія Володимировича обирають депутатом Чернівецької міської Ради, членом президії Обласного управління Всесоюзного хімічного товариства ім. Д. І. Менделєєва. Він – лектор товариства “Знання”.

За активну навчальну, наукову роботу та суспільну роботу А. В. Домбровського неодноразово заохочують, нагороджують медалями, а в 1971 році – орденом “Трудового Червоного Прапора”.

З 1976 року його педагогічна і наукова діяльність пов'язана з Ніжинським державним педагогічним інститутом ім. М. В. Гоголя. 16 років свого надзвичайно плідного життя Андрій Володимирович віддав кафедрі хімії цього відомого на Україні закладу, 15 з яких працював її завідувачем. За цей час якісно зростає науковий потенціал кафедри: 6 викладачів успішно захищають кандидатські дисертації, починає активно працювати науково-методичний семінар, поживається наукова студентська робота. Не випадково на кафедрі починає розвиватись напрям наукових досліджень, пов'язаний з органічною хімією, а її викладання набуває нових якостей і звучання. Навколо Андрія Володимировича гуртується колектив викладачів-органіків, які вирішують досить різноманітну хімічну проблематику. Накопичується досвід виконання експериментальних робіт кращими студентами, частина з яких щорічно вступає до аспірантури провідних хімічних науково-дослідних інститутів Москви та Києва.

Наукова та науково-методична діяльність Андрія Володимировича у стінах Ніжинського вузу була, перед усім, систематизуючою. Завдяки багаторічному досвіду дослідника, енциклопедичній обізнаності зі світової наукової літератури А. В. Домбровський видає монографію “1,4-діоксан” (1984), у провідних хімічних журналах друкує цілий ряд досить вагомих науково-оглядових статей з різних проблем. Деякі з цих статей наближаються за своїм об'ємом до монографічних праць. Одночасно він прагне узагальнити свій педагогічний доробок щодо викладання органічної хімії у педагогічному вузі та середній загальноосвітній школі. Цьому сприяють його широкі творчі контакти як з колективом кафедри, яку він очолює, так і зв'язки зі своїми учнями, які працюють в інших педагогічних вузах України. У співавторстві з професором, завідувачим кафедрою органічної хімії Черкаського педінституту В.М. Найданом він підготував унікальний навчальний підручник “Органічна хімія”, який видається у 1992 р. Студенти всіх педагогічних та класичних університетів України, які готуються стати вчителями хімії чи біології користуються цим прекрасним підручником. Поряд з цим А. В. Домбровський готує рукопис “Демонстраційні досліди” до лекційного курсу з органічної хімії. За замовленням Міністерства освіти України у співавторстві із доцентами кафедри хімії Н.І. Лукашовою та С. М. Лукашовим розробляє рукопис пробного підручника “Органічна хімія” для 10 класу середньої загальноосвітньої школи, виданого у 1995 році. У співавторстві з завідувачим кафедрою органічної хімії Тернопільського педінституту Б.Д. Гришком розробляє і видає методичні рекомендації “Формули і моделі органічних сполук”, “Тетероциклічні сполуки”, “Амінокислоти” і „Вуглеводи”, які спрямовані на вдосконалення фахової підготовки майбутніх вчителів хімії. У навчальному посібнику, підручнику, методичних рекомендаціях викладені його наукові та методичні ідеї тим, хто навчає і навчається органічної хімії.

Значну увагу Андрій Володимирович приділяє шкільним і вузівським олімпіадам з хімії, неодноразово призначається головою Республіканського журі учнівських та студентських олімпіад. Учнім добре відомий його вислів: “Хімік повинен мати розумну голову і вправні руки”.

Постійно перебуваючи у вирі вузівського багатогранного життя, він керує студентським науковим товариством, виступає на Всесоюзних та Республіканських симпозіумах, а в 1980 році обирається членом спеціалізованої вченої ради із захисту кандидатських та докторських дисертацій інституту органічної хімії АН України.

Як справжньому інтелегенту і різнобічно обдарованій людині, А.В. Домбровському притаманна глибока любов до музики. Його прекрасному голосу і високій виконавській майстерності класичних музичних творів позаздрили б навіть відомі оперні співаки. Саме тому його емоційні, яскраво забарвлені, естетично завершені і досконалі за формою та змістом лекції магічно впливали на слухачів, стимулювали глибокий інтерес і прагнення пізнати світ органічних речовин у його різноманітності, неповторності і величезному значенні для буття людини.

Праця доктора хімічних наук, професора А.В. Домбровського неодноразово відзначається на рівні Міністерств освіти СРСР та України.

18 червня 1992 року Андрій Володимирович Домбровський пішов з життя, залишивши величезну наукову й педагогічну спадщину (понад 300 друкованих праць), яка ще довго буде давати невичерпну насагу для творчості його колегам по роботі, учням, студентам і вчителям хімії.

На сьогоднішній день 20 вихованців А.В. Домбровського стали докторами наук, десятки – кандидатами наук. Вони працюють в різних областях хімії, в першу чергу органічної, в Україні, Російській Федерації, інших країнах СНД, США, Канаді, Ізраїлі, продовжуючи справу свого вчителя.

Відзначенню 100-річчя від дня народження А. В. Домбровського буде присвячена всеукраїнська конференція «Домбровські хімічні читання – 2012», яка відбудеться 26-28 вересня 2012 р. на базі Ніжинського державного університету ім. Миколи Гоголя. Інформація про конференцію подається нижче.

Шановні колеги!

Запрошуємо Вас взяти участь у роботі V Всеукраїнської наукової конференції «Домбровські хімічні читання – 2012», яка відбудеться **26-28 вересня 2012 року** на базі Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя.

Напрями роботи конференції:

Секція 1. Синтез, структура, реакційна здатність органічних сполук та біоорганічних систем.

Секція 2. Актуальні питання викладання органічної та біоорганічної хімії у вищій і середній школі.

Робочі мови конференції: українська, російська.

Для участі у конференції необхідно **до 1 вересня 2012 року** надіслати у паперовому та електронному вигляді заповнену заявку на участь у конференції і тези доповіді та (або) статтю.

Після одержання повідомлення про включення доповіді до програми конференції **до 10 вересня 2012 року** необхідно сплатити організаційний внесок у сумі 100 грн. та надіслати електронною поштою копію квитанції про оплату.

Обсяг статті для друку у фаховому збірнику Тернопільського національного педагогічного університету – від 5 до 12 повних сторінок. Оформлення здійснюється згідно Правил для авторів зазначеного збірника.

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

Обсяг тез доповіді – 1 повна сторінка; подається в роздрукованому варіанті та в електронній версії на адресу оргкомітету. **Назва файлу** – прізвище автора/співавтору латинськими літерами.

Формат листа тез – А4; поля – 2,5 см; шрифт гарнітури Times New Roman, розмір – 14, міжрядковий інтервал – одинарний, абзац – 1,0 см.

Заголовок тез (положення центроване) має містити **НАЗВУ ДОПОВІДІ** (напівжирними великими літерами), прізвища та ініціали авторів (прізвище доповідача підкреслити), повну назву організації, де виконана робота, та її адресу.

Після назви доповіді та перед текстом тез – відступ 1 рядок.

АДРЕСА ОРГКОМІТЕТУ:

Суховерху Володимиру Володимировичу,
кафедра хімії НДУ імені Миколи Гоголя, вул. Кропив'янського, 2, м. Ніжин, Чернігівська обл., Україна, 16602.

Організм та кошти спонсорської підтримки просимо надсилати поштовим переказом за адресою:

Гриценку Владиславу Володимировичу, кафедра хімії НДУ імені Миколи Гоголя, вул. Кропив'янського, 2, м. Ніжин, Чернігівська обл., 16602 (з **поміткою**: за участь у конференції).

Довідки за телефонами:

Суховерх Володимир Володимирович: +38-04631-71983; (050)-44-75-941;
(068)-237-84-22

E-mail: SukhovveevVV@bigmir.net

Москаленко Олег Вадимирович – **відповідальний секретар**:

+38-068-2352702

E-mail: mk1212@ukr.net

Гриценко Владислав Володимирович:

+38-068-1021169

E-mail: grysenko@e-mail.ua

Детальна інформація про конференцію розміщена на сайті Ніжинського державного університету:

<http://in.ndu.edu.ua/ua/geo-bio.php>

Редакційна колегія

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

В "Наукових записках Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка, Серія: Хімія" друкуються результати завершених наукових досліджень вищих навчальних закладів та науково-дослідних установ України.

В Редакцію подаються статті українською мовою обсягом до 10 сторінок, а також оглядові статті, обсягом до 20 сторінок, які раніше не друкувались, з різних розділів хімії.

Стаття повинна бути оформлена таким чином: на першій сторінці в правому верхньому куті ініціали і прізвища авторів, нижче - назва установи, де виконана робота (для іногородніх авторів), нижче в лівому куті - шифр УДК, ще нижче - симетрично назва статті великими літерами. Текст статті обов'язково повинен включати:

Основну частину, в якій подається короткий огляд робіт в даній галузі, одержані результати дослідження та висновки. Експериментальну частину, з обов'язковим посиланням на прилади та методики проведення експерименту. Коротке резюме (до 500 знаків) українською, російською та англійською мовою.

Список літератури (літературні джерела нумеруються в порядку їх посилання в тексті).

При виборі одиниць вимірювання автори повинні дотримуватись міжнародної системи одиниць СІ (СТ СЕВ 1052-78).

Текст статті необхідно подавати до Редакції у вигляді текстових (MS Word XP, 2003, 2007) і графічних файлів (Corel Draw, PhotoShop, формати tif, pdf) на CD-R чи CD-RW дисках.

При наборі тексту статті слід користуватися наступними параметрами:

Гарнітура Times New Roman Cyr, Кегль(шрифт) – 12, інтервал – 1. Параметри сторінки А4 (всі поля по 1,5 см), нумерацію сторінок в тексті бажано не проставляти.

Таблиці та рисунки в статті обов'язково нумеруються. Дробову частину числа від цілої слід розділяти крапкою, а кількість знаків після коми повинна корелюватися з точністю вимірювань. Рисунки повинні бути виконані чітко і їх розмір не повинен перевищувати ½ сторінки. Для полегшення роботи Редакції доцільно копії рисунків подавати у вигляді окремих файлів.

Хімічні формули слід виконувати в спеціалізованих хімічних редакторах ISISDraw та CS ChemDraw (Times New Roman Cyr, 12). Не допускається представлення хімічних формул у вигляді малюнків MS Word та інших графічних редакторів. Математичні формули, а також математичні позначення (константи, функції) повинні бути виконані у редакторі формул MS Equation 6.0.

Матеріал на дисках слід супроводжувати роздрукованими на лазерному принтері рукописами.

"Наукові записки" виходять 2 рази на рік. Матеріали в Редакцію надсилати до 1 червня та 15 грудня поточного року.

В Редакцію подається:

- Лист від установи, де працює автор, з проханням про публікацію статті в "Наукових записках ТНПУ ім. Володимира Гнатюка".
- Рукопис статті - 1
- Реферат статті - 2 екземпляри.
- Акт експертизи про можливість її публікації - 1 екземпляр.
- Рецензія на статтю - 1 екземпляр.
- Довідка про авторів, в якій необхідно вказати установу де працює автор, науковий ступінь, посаду та адресу для листування.

Матеріали до статті можна також надсилати електронною поштою на адресу baranovsky@tnpu.edu.ua.

Редакція залишає за собою право повертати статті, що не відповідають вимогам, на доопрацювання або відмовити в їх публікації за відсутності усіх необхідних супровідних документів.

Адреса Редакції:

46027, м. Тернопіль, вул. М. Кривоноса, 2, корпус №1

Тернопільський національний педагогічний університет

імені Володимира Гнатюка

кафедра хімії

проф. Гришук Богдан Дмитрович (головний редактор)

доц. Барановський Віталій Сергійович (відповідальний секретар)

тел. (0352)43-59-01

E-mail: baranovsky@tnpu.edu.ua, grishchukb@mail.ru

АВТОРИ НОМЕРУ

Ахметшин А. Г. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка.

Барановський В. С. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка.

Братенко М. К. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри медичної та фармацевтичної хімії Буковинського державного медичного університету, м. Чернівці.

Василюк С. В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету "Львівська політехніка".

Вовк М. В. – доктор хімічних наук, професор, заступник директора Інституту органічної хімії НАН України, зав. відділу механізмів органічних реакцій, м. Київ.

Глиняна Н. В. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка, м. Донецьк.

Головко Л. В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії сорбентів та носіїв Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ.

Гомза Ю. П. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ.

Грищук Б. Д. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка.

Дроздова Н. І. – кандидат хімічних наук, доцент, зав. кафедрою хімії Гомельського державного університету ім. Ф. Скорини, м. Гомель (Білорусія).

Кравець В. П. – доктор педагогічних наук, професор, академік АПН України, ректор Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка.

Латаєва А. В. – молодший науковий співробітник ДУ «Український науково-дослідний інституту медичної реабілітації та курортології МОЗ України», м. Одеса.

Лубенець В. І. – доктор хімічних наук, професор кафедри технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету "Львівська політехніка".

Лучейко І. Д. – кандидат технічних наук, доцент кафедри енергозбереження та енергетичного менеджменту Тернопільського державного технічного університету ім. Івана Пулюя.

Мельничук О. В. – молодший науковий співробітник лабораторії сорбентів та носіїв Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ.

Матійчук В. С. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка.

Нікіпелова О. М. – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник, керівник Українського державного центру стандартизації та контролю якості природних та преформованих засобів ДУ «Український науково-дослідний інституту медичної реабілітації та курортології МОЗ України», м. Одеса.

Новіков В. П. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету "Львівська політехніка".

Обушак М. Д. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка.

Панасенко Н. В. – асистент кафедри медичної та фармацевтичної хімії Буковинського державного медичного університету, м. Чернівці.

Панасюк Я. В. – магістрант кафедри хімії Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка.

Петрушка Б. М. – завідувач лабораторіями кафедри хімії Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка.

Покришко О. В. – кандидат медичних наук, асистент кафедри мікробіології, вірусології та імунології Тернопільського державного медичного університету ім. І. Я. Горбачевського.

Полутренко М. С. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.

Свириденко В. Г. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Гомельського державного університету ім. Ф. Скорини, м. Гомель (Білорусія).

Солодова Л. Б. – науковий співробітник ДУ «Український науково-дослідний інституту медичної реабілітації та курортології МОЗ України», м. Одеса.

Суховерхов В. В. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії Ніжинського державного університету ім. Миколи Гоголя.

Ткаченко Т. В. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник лабораторії сорбентів та носіїв Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ.

Туриця В. В. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Хаданович А. В. – старший викладач кафедри хімії Гомельського державного університету ім. Ф. Скорини, м. Гомель (Білорусія).

Хоміцька Г. М. – науковий співробітник кафедри технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету «Львівська політехніка».

Чуєнко А. В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник ДУ «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології МОЗ України», м. Одеса.

Шиян Г. Б. – науковий співробітник кафедри технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету «Львівська політехніка».

Янів З. І. – магістрант кафедри хімії Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка.

Яцюк В. М. – аспірант кафедри хімії Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка.

ЗМІСТ**ОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

Н. В. Глиняна

ПЕРЕТВОРЕННЯ СТАБІЛЬНИХ КАРБЕНІВ	3
---	----------

М. К. БРАТЕНКО, Н. В. ПАНАСЕНКО, М. В. ВОВК

СИНТЕЗ 3-[(ДИМЕТИЛАМІНО)АЛКІЛ]-2-(4-ПІРАЗОЛІЛ)-1,3-ТІАЗОЛІДИН-4-ОНІВ ТА ЇХ СОЛЕЙ	18
---	-----------

В. В. ТУРИЦЯ, В. С. МАТІЙЧУК, М. Д. ОБУШАК

3,4-ДИГІДРОІЗОКУМАРИН-3-КАРБОКСАМІДИ: СИНТЕЗ ТА ПРОГНОЗ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ	22
--	-----------

С. В. ВАСИЛЮК, Г. М. ХОМІЦЬКА, Г. Б. ШІЯН, В. І. ЛУБЕНЕЦЬ, В. П. НОВІКОВ

ВЗАЄМОДІЯ 4-АМІНОБЕНЗЕНТІОСУЛЬФОКИСЛОТИ З АРОМАТИЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ.....	26
--	-----------

В. М. ЯЦЮК, В. С. БАРАНОВСЬКИЙ, Б. Д. ГРИЩУК

АРОМАТИЧНІ СОЛІ ТЕТРАЗОНІУ В РЕАКЦІЇ ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ АМІДІВ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ	29
--	-----------

Б. М. ПЕТРУШКА, В. С. БАРАНОВСЬКИЙ, Б. Д. ГРИЩУК

РЕАКЦІЇ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТІВ АРИЛДІАЗОНІУ З МАЛЕЇНОВИМ ТА ЦИТРАКОНОВИМ АНГІДРИДОМ У ПРИСУТНОСТІ РОДАНІД-АНІОНІВ	32
--	-----------

М. С. ПОЛУТРЕНКО

БАКТЕРИЦИДНА АКТИВНІСТЬ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ МОДИФІКОВАНИХ МАСТИК	36
--	-----------

НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

А. Г. АХМЕТШІН, З. І. ЯНІВ, Я. В. ПАНАСЮК

ЕЛЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА РІВНОВАГУ В СИСТЕМІ ФЕРУМ(II) – БРОМОКУПАТИ.	40
--	-----------

А. В. ЧУЄНКО, А. В. ЛАТАЄВА, Л. Б. СОЛОДОВА, О. М. НІКІПЕЛОВА

ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СТРОНЦІУ В МІНЕРАЛЬНИХ ВОДАХ	49
---	-----------

О. В. МЕЛЬНИЧУК, Т. В. ТКАЧЕНКО, Л. В. ГОЛОВКО, Ю. П. ГОМЗА

ВПЛИВ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВОГО НОСІЯ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ НІКЕЛЮ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ	52
---	-----------

А. В. ХАДАНОВИЧ, В. Г. СВИРИДЕНКО, Н. І. ДРОЗДОВА, В. В. СУХОВЄСВ

НАДХОДЖЕННЯ І РОЗПОДІЛ ЙОНІВ КУПРУМУ(II), ЦИНКУ, ПЛЮМБУМУ(II), КАДМІУ В СИСТЕМІ ҐРУНТ – РОСЛИНА	58
--	-----------

І. Д. ЛУЧЕЙКО

РЕГУЛЮВАННЯ ШВИДКОСТІ ПОТОКУ В СИСТЕМІ «КАТАЛІТИЧНА РЕАКЦІЯ $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ЗМІШУВАННЯ» ПРИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА	62
---	-----------

ПАМ'ЯТНІ ДАТИ

В. П. КРАВЕЦЬ, Б. Д. ГРИЩУК

КАФЕДРИ ХІМІЇ ТНПУ ІМ. ВОЛОДИМИРА ГНАТЮКА – 60 РОКІВ	70
---	-----------

ДО 100-РІЧЧЯ З ДНЯ НАРОДЖЕННЯ А. В. ДОМБРОВСЬКОГО	77
--	-----------

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	80
----------------------------------	-----------

АВТОРИ НОМЕРУ	81
----------------------------	-----------



Здано до складання 10.08.2012. Підписано до друку 31.08.2012. Формат 60×84/18. Папір друкарський. Умовних друкованих аркушів 8,0. Обліково видавничих аркушів 8,9. Замовлення № 45. Наклад 200 прим.
Видавництво ТНПУ ім. Володимира Гнатюка 46027, м. Тернопіль, вул. М. Кривоноса, 2. Свідоцтво про реєстрацію ТР №241, від 18.11.97