

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ

ISSN 0453-8048

К-14038



**ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

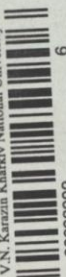
359'91

**ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

«ОСНОВА»

1 р. 70 к.

V.N. Karazin Kharkiv National University



00298902

6

ISSN 0453-8048, Вестн. Харьк. ун-та. 1991. № 359, Пробл. физ. орган. химии. 1—105.

"ОСНОВА"

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ



ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 359

ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в 1970 г.

Харьков
Издательство «Основа» при Харьковском
государственном университете
1991

Вестник содержит статьи по проблемам синтеза и физико-химических исследований органических соединений, физикохимии неводных сред, механизму электродных процессов.

Для специалистов и научных работников.

Редакционная коллегия: А. А. Бугаевский (отв. ред.), А. П. Радченкова (отв. секр.), В. В. Александров, О. А. Пономарев, В. Н. Толмачев, А. В. Лузанов, И. К. Ищенко, В. И. Ларин, Е. Ф. Иванова, В. Д. Орлов.

Адрес редакционной коллегии: 310077 Харьков, пл. Дзержинского, 4, университет, химический факультет, тел. 45-76-60.

Редакция литературы по естественным наукам и филологии.
Зав. редакцией Е. П. Иващенко.

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 359

Проблемы физической органической химии

Редактор Л. Ф. Кизилова
Художественный редактор Т. П. Короленко
Технический редактор Г. П. Александрова
Корректор М. Ф. Христенко

ОИБ № 13753

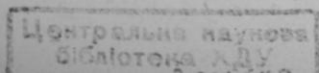
Сдано в набор 21.01.91. Подписано в печать 11.11.91. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 6,5. Усл.-кр. отт. 6,75. Уч.-изд. л. 8,5. Тираж 500 экз. Изд. № 1868. Зак. 41. Цена 1 р. 70 к.

Издательство «Основа» при Харьковском государственном университете. 310005, Харьков, пл. Восстания, 17.

Харьковская городская типография № 16. 310003 Харьков, ул. Университетская, 16.

1703000000-086
В М226(04)-91 Заказное

© Харьковский государственный университет, 1991



**МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 8-АМИНОФЕНАНТРИДОНА
В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ**

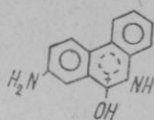
Для создания активных сред лазеров с широким диапазоном перестройки частоты излучения весьма необходимым является знание количественных характеристик кислотно-основных взаимодействий растворов органических сред. Это позволяет составить представление о закономерностях внутримолекулярных электронных взаимодействий заместителя и реакционного центра, играющих существенную роль при прогнозировании спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик молекул.

Известно, что в настоящее время кислотно-основные и таутомерные превращения органических люминофоров весьма широко используются для расширения оптического диапазона генерации лазеров [1]. Большинство наиболее эффективных лазерных красителей содержат в качестве заместителя в молекуле амин- либо замещенную аминогруппу. В то же время применение аминопроизводных органических люминофоров, к сожалению, ограничивается лишь нейтральными средами из-за высокой основности аминогруппы, протонирование которой происходит уже в слабокислых растворах [2]. Протонированная аминогруппа «выключается» из сопряжения с π -электронной системой молекулы, и поэтому спектры поглощения и флуоресценции соединений, содержащих протонированные аминогруппы, оказываются близкими к спектрам соответствующих незамещенных молекул, а квантовые выходы флуоресценции, как правило, ниже, чем у неионизированных форм.

В рамках этих представлений вполне укладываются и результаты исследований поведения в кислых средах 7-аминопроизводных кумарина и карбостирила [3], а также некоторых родственных соединений, например, 2-аминофенантридона, для которых также характерно уменьшение квантового выхода и гипсофлорный сдвиг полосы флуоресценции в кислых растворах.

В отличие от указанных соединений, у 8-аминофенантридона в кислых средах, наряду с отмеченными особенностями флуоресценции, характерными для аминозамещенных соединений, наблюдается флуоресценция с квантовым выходом, сопоставимым по значению с Φ_f нейтральной молекулы и стоксовым сдвигом 11200 см^{-1} . В работе [4] нами показано, что отмеченная флуоресценция принадлежит образующейся в возбужденном состоянии

форме с протонированной карбонильной и неонизированной аминогруппами.



Учитывая, что образование подобных форм до настоящего времени не отмечалось у широкого ряда органических люминоформов, содержащих в молекуле amino- и карбонильную группы, представляет существенный интерес выяснение деталей механизма кислотно-основных взаимодействий на примере 8-аминофенантридона, а также влияния природы кислотной среды на механизм в целом.

Рассматривая роль природы кислотной среды в реализации отдельных стадий кислотно-основных и таутомерных превращений органических люминофоров с несколькими реакционными центрами, следует иметь в виду, что при переходе от водных к неводным кислым средам известны примеры изменения не только относительной эффективности отдельных процессов, протекающих в системе, но и качественной картины наблюдаемых взаимодействий. Так, у производных 7-оксикумарина коренным образом изменяется механизм образования таутомерной формы при переходе от водной [5—8] к неводным средам [9]. В связи с этим для 8-аминофенантридона представляет существенный интерес детальное исследование кислотно-основного взаимодействия в неводной среде дихлорэтана. В качестве протонодонора выбрана трифторуксусная кислота, что обусловлено сравнительно низкой основностью циклической амидной группировки (см. значения $pK_{\text{вн}+}$ амидов в водных растворах серной кислоты [10]), являющейся одним из центров комплексообразования молекулы 8-аминофенантридона. Выбор дихлорэтана в качестве растворителя определили: ограниченная растворимость исследуемого соединения в углеводородных, ароматических и других апротонных растворителях; отсутствие специфических взаимодействий дихлорэтана с исследуемым 8-аминофенантридоном и трифторуксусной кислотой; наличие в литературе данных о самоассоциации трифторуксусной кислоты в дихлорэтана [11].

1. Основность модельных соединений

Молекула исследуемого 8-аминофенантридона содержит два центра комплексообразования с различной основностью — амино- и амидную группы, способных к образованию с трифторуксусной кислотой водородосвязанных ассоциатов и контактных ионных пар (комплексов с переносом протона). Комплексообразование органических оснований различного строения с карбоновыми кислотами в неводных средах исследовали многие авторы, например [8, 12, 13]. Однако общие закономерности образования и состав водородосвязанных комплексов и ионных пар для карбонильной и ами-

ногрупп в исследуемом растворителе остались невыявленными. Для их исследования целесообразно включить в число объектов простые модельные системы, содержащие только один из рассматриваемых реакционных центров. В качестве модельных карбонил-содержащих соединений выбраны ацетон и незамещенный фенантридон. Модельным соединением для изучения комплексообразования по аминогруппе был выбран *m*-нитроанилин.

Стехиометрический состав комплексов — количество присоединенных молекул трифторуксусной кислоты (*m*) на одну молекулу исследуемого основания — определен по данным спектрофотометрического титрования. Из уравнения

$$\lg I = m \lg C_m + \lg K, \quad (1)$$

где $I = (\epsilon - \epsilon_{B(NH)}) / (\epsilon_b - \epsilon)$ — ионизационное отношение, *K* — константа устойчивости комплекса, C_m — молярная концентрация мономерной формы трифторуксусной кислоты, величины *m* и $\lg K$ вычисляли по методу наименьших квадратов. При этом в соответствии с данными работы [11] предполагали, что при концентрациях CF_3COOH , меньших $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л трифторуксусная кислота существует преимущественно в мономерной форме. При более высоких концентрациях (10^{-3} — 1 моль/л) следует учитывать димеризацию трифторуксусной кислоты и уравнение (1) становится не пригодным.

Образование водородосвязанных комплексов типа $>C=O \dots NHX$ проявляется в гинсхромном смещении длинноволновой $\pi\pi^*$ -полосы в спектре поглощения ацетона при постепенном увеличении концентрации кислоты от $1 \cdot 10^{-6}$ до 10 моль/л ($\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{макс}}^{10M} - \tilde{\nu}_{\text{макс}}^{10^{-6}M} = +800 \text{ см}^{-1}$). Обработка полученных S-образных зависимостей оптической плотности раствора от логарифма концентрации мономерной формы трифторуксусной кислоты позволила определить характеристики этого процесса: $\lg K = 1,5 \pm 0,5$ и $m = 1,1 \pm 0,4$. Из-за низкой основности карбонильной группы ацетона не удастся наблюдать образование комплексов с перенесенным протоном типа $>C^+-OH \dots X^-$.

Спектры поглощения растворов незамещенного фенантридона в дихлорэтано с трифторуксусной кислотой в широком диапазоне концентраций последней сопоставлены со спектрами фенантридона в метаноле ($\tilde{\nu}_{\text{макс}} = 31100 \text{ см}^{-1}$) и концентрированной серной кислоте ($\tilde{\nu}_{\text{макс}} = 28800 \text{ см}^{-1}$). При этом надежно идентифицированы водородосвязанные комплексы и ионные пары, соответствующие протонированной форме фенантридона. Так, длинноволновая полоса $\pi\pi^*$ -типа в спектре поглощения фенантридона в дихлорэтано ($\tilde{\nu}_{\text{макс}} = 31100 \text{ см}^{-1}$) при добавлении небольших количеств трифторуксусной кислоты (10^{-6} — 10^{-2} моль/л) претерпевает незначительное (200 — 250 см^{-1}) низкочастотное смещение, обусловленное образованием водородосвязанного комплекса. Дальнейшее увеличе-

ние концентрации кислоты (до 1—5 моль/л) приводит наряду с более заметным длинноволновым смещением (600 см^{-1}) к существенному изменению формы спектра, что характерно для протонирования фенантридона по карбонильной группе. Количественные характеристики отдельно для каждой стадии кислотно-основных взаимодействий фенантридона получены при совместном рассмотрении обоих равновесий в соответствии с формулой (2) (аналогично [14]):

$$D = D_1 + D_2 K_2 C_M^{m_2} - K_2 C_M^{m_2} + 1 / (K_1 C_M^{m_1} (D_0 - D)), \quad (2)$$

где D — оптическая плотность раствора с концентрацией мономерной формы трифторуксусной кислоты C_M ; D_0 , D_1 , D_2 — оптические плотности растворов, содержащих только несвязанную, водородосвязанную и протонированную формы фенантридона при одинаковой начальной концентрации последнего; K_1 и K_2 — константы равновесия, соответствующие последовательным процессам образования водородосвязанной формы и ионной пары с протонированной карбонильной группой фенантридона; m_1 и m_2 — количество молекул кислоты, присоединяемое к исследуемому основанию на обеих стадиях комплексобразования. Зависимость (2) обрабатывали по методу наименьших квадратов, используя несколько различных правдоподобных пар значений m_1 и m_2 (от 1 до 4). Наилучшее согласие с экспериментом достигается при $m_1 = m_2 = 1$. Тогда $\lg K_1 = 3,17 \pm 0,02$ и $\lg K_2 = 0,08 \pm 0,03$. Таким образом, для незамещенного фенантридона в дихлорэтано с трифторуксусной кислотой характерно образование водородосвязанных комплексов состава 1:1, присоединение к которым еще одной молекулы кислоты приводит к образованию ионных пар с протонированной карбонильной группой состава 1:2 ($>C=O \cdots HX$).

Протонирование *м*-нитроанилина в водных растворах H_2SO_4 сопровождается уменьшением интенсивности длинноволновой полосы поглощения ($\nu_{\text{макс}}$ в воде 26800 см^{-1}) вплоть до полного ее исчезновения при массовых долях H_2SO_4 более 5 %. В растворах

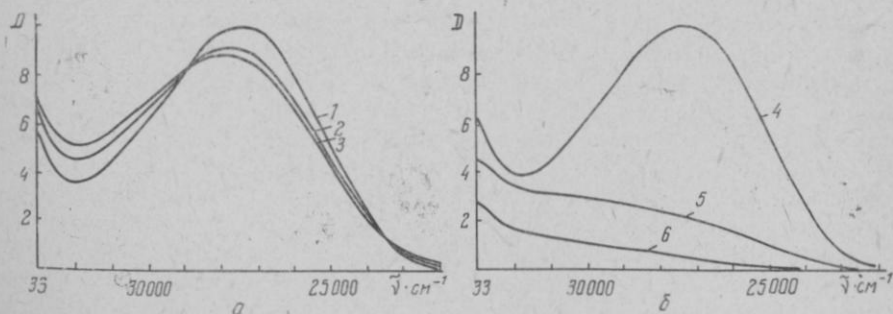


Рис. 1. Спектры поглощения *м*-нитроанилина в дихлорэтано с добавками уксусной (а) (1—0,5; 2—5; 3—10 моль/л) и трифторуксусной (б) (4—0,05; 5—0,1; 6—10 моль/л) кислот

m-нитроанилина в дихлорэтано добавкн трифторуксусной кислоты от 0 до 10^{-2} моль/л практически не изменяют спектр поглощения. Лишь при более высоких концентрациях кислоты (от 10^{-2} до 1 моль/л) резко падает интенсивность длинноволновой полосы поглощения (рис. 1, а) как и при протонировании в водной серной кислоте. Обработка данных *S*-образной кривой спектрофотометрического титрования *m*-нитроанилина трифторуксусной кислотой привела к $\lg K = 2,9 \pm 0,1$ и $m = 1,97 \pm 0,08$. Таким образом, обнаружены комплексы только одного типа — ионные пары, соответствующие протонированной форме состава 1:2. Не исключая принципиальной возможности образования водородосвязанных комплексов с аминогруппой в исследуемой среде было проведено изучение этого процесса в модельной системе мета-нитроанилин-дихлорэтан-уксусная кислота, в условиях, при которых протонирование аминогруппы не происходит.

Как видно из рис. 1, б, образование водородосвязанных комплексов типа — $H_2N \dots H-X$ сопровождается заметным гипсохромным смещением на 400 см^{-1} длинноволновой $\pi\pi^*$ -полосы поглощения.

Неизменность спектров поглощения мета-нитроанилина в дихлорэтано с трифторуксусной кислотой вплоть до начала протонирования позволяет предполагать отсутствие в этих условиях стадии образования водородосвязанного комплекса по аминогруппе.

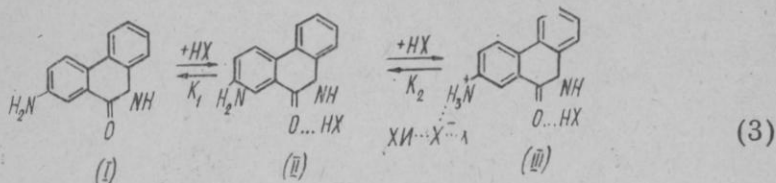
Суммируя изложенные выше результаты изучения кислотно-основных взаимодействий модельных соединений, можно сделать заключение, что в растворах дихлорэтано с трифторуксусной кислотой для образования молекулярного комплекса с водородной связью необходимо присоединение одной молекулы кислоты, а для образования ионной пары, соответствующей протонированной форме, — двух молекул кислоты независимо от типа исследуемых оснований.

2. Основность 8-аминофенантридона

2.1. *Комплексообразование в S_0 состоянии.* Аналогичные процессы комплексообразования с участием амино-и амидной группировок характерны и для 8-аминофенантридона в дихлорэтано с трифторуксусной кислотой. При увеличении концентрации трифторуксусной кислоты до 10^{-4} — 10^{-3} моль/л наблюдается bathochrome смещение длинноволновой полосы при 28500 см^{-1} приблизительно на 1000 см^{-1} . Сопоставление спектров в дихлорэтано с добавками трифторуксусной кислоты со спектрами 8-аминофенантридона в метаноле позволяет однозначно идентифицировать происходящие в системе взаимодействия как процесс водородосвязывания по карбонильной группе. При дальнейшем росте концентрации кислоты (до 0,01—0,1 моль/л) резко уменьшается интенсивность длинноволновой полосы и появляется новая структурированная полоса поглощения в области 29000 — 31000 см^{-1} , по форме и положению близкая к длинноволновой полосе в спектре поглощения

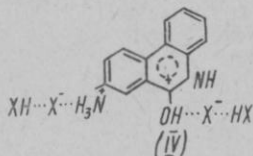
незамещенного фенантридона в метаноле. Это свидетельствует о выключении аминогруппы из сопряжения с общей π -системой молекулы, обусловленном ее протонированием.

На кривых спектрофотометрического титрования 8-аминофенантридона в дихлорэтано с трифторуксусной кислотой в диапазоне концентраций последней 10^{-6} — 10 моль/л наблюдаются два явно выраженных S -образных участка, отражающих рассмотренные процессы комплексообразования. Обработка полученных данных по зависимости (1) позволила рассчитать параметры процессов водородосвязывания ($\lg K_1 = 3,94 \pm 0,03$ и $m_1 = 1,11 \pm 0,02$) и образования ионной пары с протонированной аминогруппой ($\lg K_2 = 2,4 \pm 0,2$ и $m_2 = 1,81 \pm 0,09$) в соответствии со схемой:



Следует отметить, что, как и в случае мета-нитроанилина, образование водородосвязанных комплексов состава 1:1 по аминогруппе не обнаружено.

Изменения спектра поглощения 8-аминофенантридона в чистой трифторуксусной кислоте, по сравнению со спектром в ДХЭ, характерны для процесса протонирования по карбонильной группе и соответствуют наблюдаемым для незамещенного фенантридона. Это дает основание предполагать образование ионной пары типа



Количественные характеристики образования формы (IV) не приводим, поскольку их интерпретация при значительной ассоциации трифторуксусной кислоты ненадежна.

2.2. *Комплексообразование 8-аминофенантридона в S_1 -состоянии.* Обнаруженные в основном состоянии продукты кислотно-основного взаимодействия 8-аминофенантридона идентифицированы и в возбужденном состоянии. Это было показано на основании анализа сложных спектров флуоресценции исследуемого соединения в дихлорэтано с трифторуксусной кислотой. Отнесение наблюдаемых полос флуоресценции к определенному типу комплексов проводилось путем сопоставления выделенных полос (рис. 2) со спектрами испускания, измеренными при условии существования только одного типа комплексов. Таким образом, оказалось возмож-

ным надежно идентифицировать флуоресценцию форм (I) ($\tilde{\nu}_{\text{макс}} = 25000 \text{ см}^{-1}$, дихлорэтан), (II) ($\tilde{\nu}_{\text{макс}} = 22400 \text{ см}^{-1}$, дихлорэтан с трифторуксусной кислотой и $\tilde{\nu}_{\text{макс}} = 22800 \text{ см}^{-1}$, вода), (IV) ($\tilde{\nu}_{\text{макс}} = 26200 \text{ см}^{-1}$, дихлорэтан с трифторуксусной кислотой, $\tilde{\nu}_{\text{макс}} =$

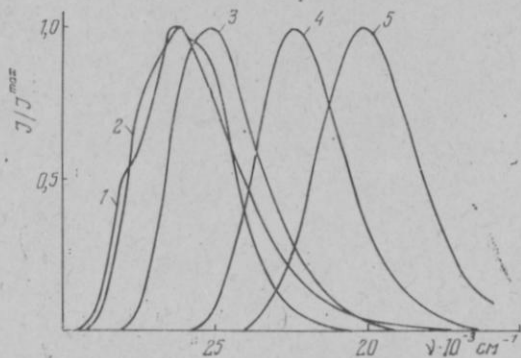
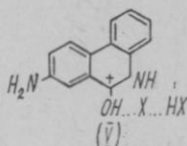


Рис. 2. Спектры флуоресценции отдельных форм кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона в дихлорэтане с трифторуксусной кислотой:

1 — несвязанная; 2 — водородсвязанная по карбонильной группе; ионные пары: 3 — с протонированной аминогруппой, 4 — с протонированной амино- и карбонильной группами, 5 — с протонированной карбонильной группой

$= 25700 \text{ см}^{-1}$, концентрированная серная кислота). Выделенная полоса с $\tilde{\nu}_{\text{макс}} = 26400 \text{ см}^{-1}$ отнесена к испусканию комплекса с протонированной аминогруппой (III) на основании соответствия ее формы и положения полосе флуоресценции водородсвязанной формы незамещенного фенантридона ($\tilde{\nu}_{\text{макс}} = 27600 \text{ см}^{-1}$, метанол).

Кроме указанных полос, в спектрах флуоресценции 8-аминофенантридона в системе дихлорэтан — трифторуксусная кислота в интервале $C_M = 0,01 - 1$ моль/л наблюдается полоса испускания при 19900 см^{-1} , не принадлежащая ни одному из указанных выше комплексов, существующих в основном состоянии. По аналогии с полученными ранее данными исследования кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона в водной серной кислоте [4], эта полоса отнесена к испусканию формы



Зависимости квантовых выходов флуоресценции всех перечисленных комплексов 8-аминофенантридона, существующих в системе дихлорэтан — трифторуксусная кислота, от логарифма концен-

трации мономерной формы последней представлены на рис. 3, а. Для сравнения на том же рисунке приведены зависимости относительной концентрации $[B(HX)_i]/[B_0]$ продуктов кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона в основном состоя-

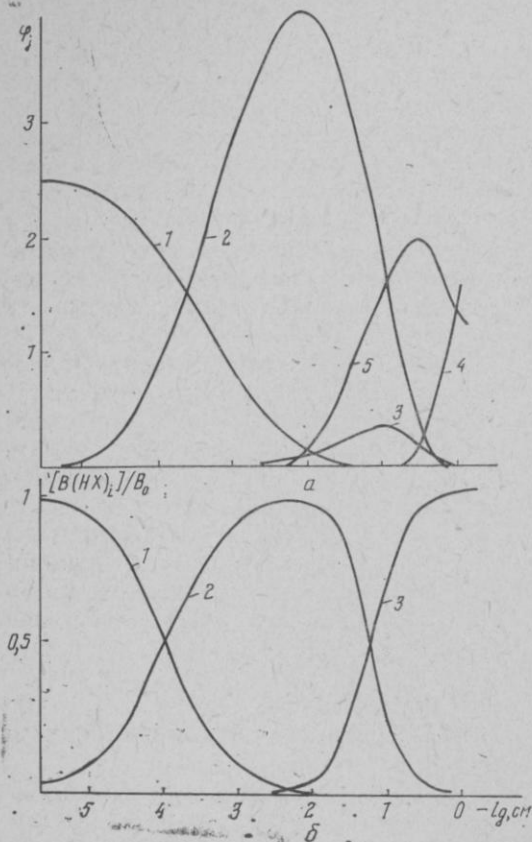


Рис. 3. Зависимости квантовых выходов флуоресценции (а) и относительной концентрации в основном состоянии (б) отдельных форм кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона в дихлорэтаноле с трифторуксусной кислотой от логарифма концентрации мономерной формы трифторуксусной кислоты (1 — несвязанная; 2 — водородсвязанная по карбонильной группе; ионные пары; 3 — с протонированной аминогруппой, 4 — с протонированной амино- и карбонильной группами, 5 — с протонированной карбонильной группой)

нии от $\lg C_M$ (модельный расчет на основании полученных значений констант равновесия без учета образования комплексов типа (IV), рис. 3, б).

Из представленных зависимостей видно, что в интервале $\lg C_M - 5 \div (-2)$ наблюдается тушение флуоресценции формы (I) и возгорания флуоресценции формы (II). Тушение флуоресценции по статико-динамическому механизму [15] определяется уравнением

$$(\varphi_f^0/\varphi_f - 1)/[Q] = K + k_q\tau_f^0 + Kk_q\tau_f^0[Q], \quad (4)$$

где φ_f — квантовый выход флуоресценции при концентрации тушителя Q ; φ_f^0 — квантовый выход флуоресценции в отсутствие тушителя; K — константа образования нефлуоресцирующих комплексов в основном состоянии (характеризует статическое тушение); k_q — константа скорости фотореакции в возбужденном состоянии

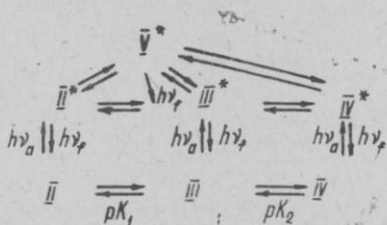
стоянии (характеризует динамическое тушение); τ_f^0 — время жизни флуоресценции в отсутствии тушителя. Тушение флуоресценции формы (I) происходит не по смешанному механизму, поскольку уравнение (4) оказалось неприемлемым для его описания.

Учитывая это обстоятельство, а также то, что тушение флуоресценции формы (I) и возгорание флуоресценции формы (II) происходит в том же интервале концентраций трифторуксусной кислоты, что и образование комплексов с водородной связью по СО-группе в основном состоянии, можно предположить статический механизм тушения флуоресценции формы (I), определяемый образованием в S_0 -состоянии водородосвязанных комплексов типа (II). Статический механизм тушения флуоресценции формы (I) дополнительно подтверждается практическим совпадением спектров возбуждения флуоресценции, измеренных при частотах наблюдения, соответствующих максимумам испускания форм (I) и (II), со спектрами поглощения этих комплексов.

В интервале $\lg C_M$ от -2 до $-0,5$ происходит тушение флуоресценции формы (II) и одновременно растут интенсивности флуоресценции форм (III) и (V). Зависимости рис. 3, а, б показывают, что возгорание флуоресценции формы (III) возможно по статическому механизму. Образование формы (V) в возбужденном состоянии (по динамическому механизму) возможно в результате процессов протонирования формы (II), основность карбонильной группы которой должна возрасть при переходе в возбужденное состояние, и фотоперегруппировки формы (III), протекающей, по видимому, по синхронному механизму. Однозначный выбор преобладающего механизма на основании приведенных данных сделать трудно, однако в пользу процесса (II) — (V) свидетельствует резкое падение квантового выхода флуоресценции формы (II) при одновременном увеличении эффективности флуоресценции формы (V) в интервале $\lg C_M = -2 \div 0$ (рис. 2).

Наблюдаемое тушение флуоресценции при $\lg C_M = -1 \div 0$, когда в S_0 -состоянии форма (III) является единственной, можно связать либо с процессом (III) — (V), либо с протонированием формы (III) в возбужденном состоянии, приводящим к образованию формы (IV) по динамическому механизму.

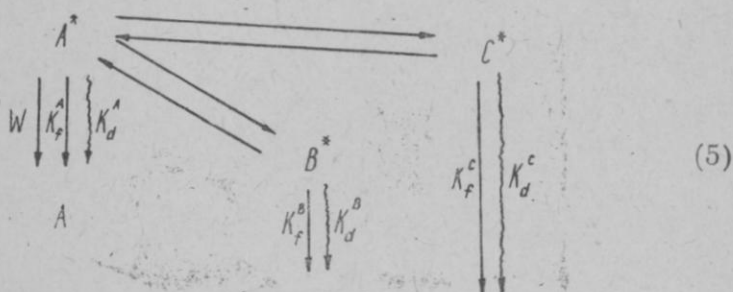
В соответствии с изложенным предлагается общая схема кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона в основном и возбужденном состояниях:



2.3. *Механизм и кинетика прототропных превращений 8-аминофенантридона в S_1 -состоянии.* Анализ соотношения механизмов кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона в основном и возбужденном состояниях в водной и неводной средах показывает, что в общих чертах они подобны. Следовательно, образование форм с протонированной карбонильной и неионизированной аминогруппами в значительной степени определяется внутримолекулярным перераспределением электронной плотности при возбуждении нейтральной и протонированной форм этого соединения. Кроме того, для выяснения общих закономерностей образования подобных форм весьма важным представляется знание кинетики и количественных параметров механизма. В связи с этим с целью сравнительной оценки эффективности отдельных протолитических реакций, протекающих в возбужденном состоянии 8-аминофенантридона, и определения их относительного вклада в общий механизм проведено количественное исследование кислотно-основных взаимодействий рассматриваемого соединения с использованием метода кинетической флуоресцентной спектроскопии в наносекундном диапазоне.

Отметим, что широко используемые методы анализа многоэкспоненциального затухания флуоресценции в системах с обратимыми химическими реакциями в возбужденном состоянии [16, 17] мало применимы для оценки констант скоростей элементарных фотохимических процессов, если в ходе реакции образуются несколько продуктов. Поэтому нами использован подход, развитый в работах [18, 19], который удалось распространить и на более сложные системы, включающие конкурирующие фотохимические процессы в S_1 -состоянии.

Для кислотно-основных взаимодействий в возбужденном состоянии, представленных в общем виде схемой



скорость исчезновения возбужденных молекул A описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d[A^*]}{dt} = W + \sum_{X=B, C, \dots} K_{X \rightarrow A} h[X^*] - \left(K_f^A + K_d^A + \sum_{X=B, C, \dots} K_{A \rightarrow X} h \right) [A^*], \quad (6)$$

где $W = bE(t)$ — скорость непосредственного возбуждения молекул A при поглощении света от источника излучения; $E(t)$ — интенсивность испускания источника — импульсной лампы, лазера и т. д. в момент времени t , b — аппаратная константа; $[A^*]$, $[X^*]$ — концентрации возбужденных молекул в момент времени; K_f^A , K_d^A — константы скорости флуоресценции и безызлучательной дезактивации возбужденной частицы A^* ; $K_{A \rightarrow X}$, $K_{X \rightarrow A}$ — константы скорости адиабатических фотохимических процессов $A^* \rightarrow X^*$, $X^* \rightarrow A^*$; h — концентрация (активность) ионов водорода, воды и т. д. (для реакций первого порядка множитель h отсутствует).

Интегрирование выражения (6) в пределах от t_1 до t_2 приводит к зависимости

$$\frac{F_A(t_2) - F_A(t_1)}{SE(t) dt} = bK_f^A + \sum K_{X \rightarrow A} h \frac{K_f^A SF_X(t) dt}{K_f^X SE(t) dt} - 1/\tau_A \frac{SF_A(t) dt}{SE(t) dt}, \quad (7)$$

где $F_A(t) = K_f^A [A^*]$ — интегральная интенсивность флуоресценции; $\tau_A = 1/(K_f^A + K_d^A + \sum K_{A \rightarrow X} h)$ — время жизни возбужденного состояния формы A (аналогично — для X). Выразив интенсивность флуоресценции F_X через произведение $I_X S_X$, где I_X — интенсивность флуоресценции формы X на длине волны, соответствующей максимуму полосы флуоресценции; S_X — площадь под нормированной к максимуму кривой испускания формы X (аналогично — для A), окончательно приходим к выражению

$$\frac{I_A(t_2) - I_A(t_1)}{SE(t) dt} = b \frac{K_f^A}{S_A} + \sum_{X=B,C,\dots} K_{X \rightarrow A} h \frac{K_f^A S_X}{K_f^X S_A} \frac{SI_X(t) dt}{SE(t) dt} - 1/\tau_A \frac{SI_A(t) dt}{SE(t) dt}. \quad (8)$$

При его использовании в случае перекрывания спектров форм A , B , ... определяются парциальные интенсивности испускания каждой из форм решением относительно I_X системы уравнений

$$I_2(\tilde{\nu}) = \sum_{X=A,B,C,\dots} C_X(\tilde{\nu}) I_X, \quad (9)$$

где $I_2(\tilde{\nu})$ — суммарная интенсивность при волновом числе $\tilde{\nu}$; $C_X(\tilde{\nu})$ — ордината нормированного к максимуму спектра флуоресценции формы X при волновом числе $\tilde{\nu}$ (предполагается, что $I_{2\tilde{\nu}}$ предварительно исправлены на спектральную чувствительность приемника излучения).

Обработка зависимостей (8) с использованием множественного МНК (в частности с исключением статистически незначимых коэффициентов) позволяет оценить время жизни возбужденных состояний форм $A, B, C, \dots$ и величины $K_{X \rightarrow A} \frac{K_f^A S_X}{K_X^A S_A}$. Необходимые

для оценки констант скорости адиабатических фотохимических процессов константы скорости испускания флуоресценции определяли из соотношения $K_f = \varphi^0 / \tau^0$.

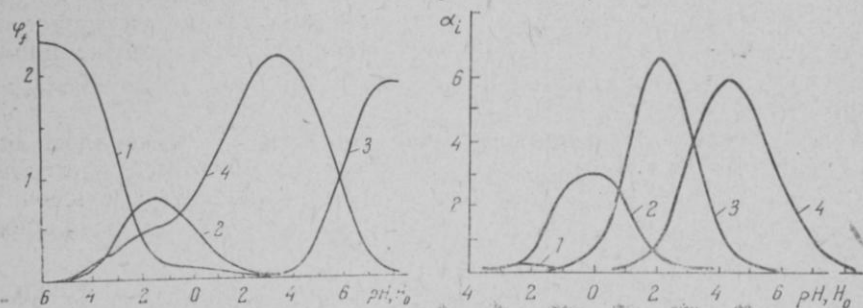


Рис. 4. Зависимости квантовых выходов флуоресценции отдельных форм кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона от кислотности среды (pH, H₀):

1 — основание; 2 — форма с протонированной аминогруппой; 3 — дипротонированная форма; 4 — форма с протонированной карбонильной группой

Рис. 5. Зависимость относительной эффективности путей образования (1—4) в возбужденном состоянии 8-аминофенантридона формы с протонированной карбонильной и неонизированной аминогруппой от кислотности среды

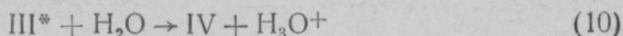
Описанная методика использовалась нами для выяснения деталей механизма кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона в возбужденном состоянии.

В соответствии с приведенными на рис. 4 зависимостями квантовых выходов флуоресценции форм I—IV* для области низкой кислотности (pH 0), когда в основном состоянии имеет место равновесие между формами I и II, в качестве возможных путей образования формы IV в возбужденном состоянии предложены два процесса — $I^* + H^+ \rightleftharpoons IV$ и $II^* \rightleftharpoons IV$. Однако при количественной обработке измеренных кривых затухания флуоресценции по уравнениям (9) и (8) выяснилось, что форма IV не образуется путем прямой фототаутомерной перестройки формы II, так как полученные значения констант скорости соответствующих прямого и обратного процессов оказались статистически незначимыми. При данных условиях основной путь образования формы IV — протонирование в возбужденном состоянии формы I, образующейся как по статическому, так и по динамическому (фотодиссоциация формы II) механизмам. Причем этот процесс необратим (константа скорости обратной реакции оказывается статистически незначимой).

* Обозначение форм см. в подписи к рис. 4.

В области высоких концентраций кислоты ($H_0=5\div-9$), когда в основном состоянии присутствует только форма III, единственно возможный путь образования формы IV — фотодиссоциация формы III. В этом случае должна существовать зависимость времени жизни возбужденного состояния от кислотности среды для формы IV (за счет подавления диссоциации при высоких концентрациях кислоты). Однако проведенные таутометрические измерения показали, что время жизни возбужденного состояния формы IV ($\tau\sim 11$ нс) в пределах погрешности эксперимента не зависит от кислотности среды. Это свидетельствует о необратимости процесса диссоциации NH_3^+ -группы формы III (форма IV в возбужденном состоянии не протонируется даже при массовой доле $\text{H}_2\text{SO}_4 > 85-90\%$).

Для формы III от концентрации кислоты τ изменилось от 7,37 нс при массовой доле кислоты 94 % до 0,69 нс при массовой доле кислоты 60 %. Эту зависимость можно объяснить уменьшением активности воды, участвующей в процессе фотодиссоциации формы III в соответствии со схемой



при увеличении концентрации кислоты.

Из построенной Штерн-Фольмеровской зависимости типа (11) для процесса, описываемого схемой (10), получена константа скорости фотодиссоциации формы III в возбужденном состоянии (см. таблицу):

$$1/\tau_{\text{III}} = 1/\tau_{\text{III}}^0 + K_{\text{III} \rightarrow \text{IV}} a_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (11)$$

Константы скорости фотофизических и фотохимических процессов (с^{-1}), протекающих в S_1 -состоянии 8-аминофенантридона в кислых средах

№	Фотофизические процессы		Фотохимические процессы			
	$K_f \cdot 10^{-7}$	$K_d \cdot 10^{-8}$	$K_{I \rightarrow I}$	$K_{I \rightarrow \text{II}}$	$K_{I \rightarrow \text{III}}$	$K_{I \rightarrow \text{IV}}$
I	3,6	1,2	*	$(2,5_{10}^{-5})$	—	$3,3_{10}^{-9}$
II	7,4	5,4	$3,1_{10}^{-8}$	$*_{10}^{-5}$	$7,0_{10}^{-7}$	—
III	2,5	1,1	—	$(5,6_{10}^{-8})$	*	$7,6_{10}^{-9}$
IV	7,2	0,13	—	—	—	$*_{10}^{-9}$

Значения K_d рассчитаны из соотношения $K_d = 1/\tau^0 - K_f - \Sigma K_{I \rightarrow j}$. В скобках приведены константы скоростей фотохимических процессов, рассчитанные по константам равновесия в возбужденном состоянии, определенным методом Ферстера.

В области кислотности $H_0=0\div-5$ в возбужденном состоянии 8-аминофенантридона наблюдаются все четыре формы его кислотно-основных взаимодействий. Поскольку спектры флуоресценции

форм II и III существенно перекрываются, система уравнений (9) плохо обусловлена, что значительно затрудняет анализ кинетики затухания флуоресценции в этом интервале концентраций кислоты. Количественное исследование механизма в этом случае проведено лишь для интервала кислотности ($H_0 = 0 \div -1,5$), когда в основном состоянии существует только форма II, а интенсивность испускания формы III пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностями флуоресценции остальных форм исследуемого соединения. При таких кислотностях среды появляется возможность протонирования формы II в S_1 -состоянии в результате увеличения основности ее карбонильной группы при возбуждении ($\Delta pK \sim 2,5$ по методу Ферстера). Однако, флуоресценция формы III не наблюдается из-за ее быстрой диссоциации с образованием формы IV (схема 10), чему способствует высокая активность воды в рассматриваемом интервале кислотности. Таким образом, можно считать, что лимитирующей стадией образования формы IV из формы II по «синхронному» механизму, является протонирование последней в возбужденном состоянии. На основании этого полученное по зависимости (8) значение константы скорости фотореакции в данном диапазоне кислотности следует связать с процессом $II^* + H^+ \rightarrow III$ ($K_{II \rightarrow III}$ в таблице).

Кроме рассмотренных выше фотореакций, в возбужденном состоянии 8-аминофенантридона протекают и другие конкурирующие процессы с участием кислотно-основных форм, образующихся по статическому механизму, в частности, $II^* \rightleftharpoons I^* + H^+$ и $III^* \rightleftharpoons II^* + H^+$. Рассчитанные по методу Ферстера [20] значения pK^* для указанных выше процессов соответственно равны 3,1 и $-0,9$. Значение константы скорости диссоциации формы II (см. таблицу) получено при обработке кривых затухания флуоресценции 8-аминофенантридона в области pH по уравнению (8). Таким образом, на основании известных значений констант скорости и констант равновесия K нами оценены константы скорости обратных процессов, а именно, протонирования нейтральной формы I по аминогруппе ($K_{I \rightarrow II}$) и диссоциации протонированной карбонильной группы формы III ($K_{III \rightarrow II}$) в возбужденном состоянии (таблица). Из приведенных данных видно, что процессы фотодиссоциации форм II и III сопоставимы по скорости, в то время как константа скорости протонирования формы I по аминогруппе в возбужденном состоянии на 3 порядка ниже величины, характеризующей процесс протонирования формы II.

На основании полученных значений констант равновесия в основном состоянии и констант скорости фотохимических и фотофизических процессов, протекающих в возбужденном состоянии 8-аминофенантридона в водных растворах серной кислоты, оценена относительная эффективность каждого из возможных путей образования формы IV (рис. 5), а именно: непосредственного протонирования по карбонильной группе формы I (путь 1); фотодиссоциации NH_3^+ -группы формы II и следующего за ней протонирования образовавшейся формы I (путь 2); протонирования формы II

по карбонильной группе с последующей диссоциацией аммонийной группы формы III (путь 3); диссоциации непосредственно возбуждаемой формы III (путь 4).

Данные для построения кривых рис. 5 рассчитаны по уравнению

$$\alpha_i = \alpha_i^{S_0} \prod_{j=1}^n \alpha_j^{S_1}, \quad (12)$$

где $\alpha_i^{S_0}$ — доля (c_i/c_0) в основном состоянии одной из форм кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона (I—III); $\alpha_j^{S_1}$ — относительная эффективность отдельной стадии фотохимического процесса; n — число стадий в данной цепи превращений в возбужденном состоянии.

Доля каждой из форм, существующих в основном состоянии, $\alpha_i^{S_0}$ определялась из зависимостей

$$\alpha^{S_0}(\text{I}) = K_1 K_2 / (K_1 K_2 + K_1 h + h^2); \quad (13)$$

$$\alpha^{S_0}(\text{II}) = K_1 / (K_1 K_2 + K_1 h + h^2); \quad (14)$$

$$\alpha^{S_0}(\text{III}) = h^2 / (K_1 K_2 + K_1 h + h^2), \quad (15)$$

где K_1 и K_2 — константы процессов моно- и дипротонирования в основном состоянии, h — активность ионов водорода. В качестве h принимали $10^{-\text{pH}}$ и $10 \lg C_{\text{H}^+} + mX$ соответственно для разбавленных и концентрированных растворов H_2SO_4 . Значения $\alpha_i^{S_1}$ рассчитаны на основании данных таблицы как отношение скорости первичного фотохимического процесса к сумме скоростей всех фотохимических и фотофизических процессов, приводящих к дезактивации данного возбужденного состояния.

Из рис. 5 видно, что основную роль в образовании формы IV играет процесс фотодиссоциации NH_3^+ -группы дипротонированной формы 8-аминофенантридона, образующейся по статическому и динамическому механизмам (соответственно пути 3 и 4).

Этот вывод имеет важное значение для целенаправленного поиска органических люминофоров, способных образовывать в возбужденном состоянии протонированные по карбонильной группе формы с неионизированной аминогруппой. Таким образом, перспективным в рассматриваемом смысле должны быть молекулы, у которых диссоциация протонированной аминогруппы будет реализовываться при условии существенного уменьшения основности — NH_3^+ при возбуждении, что в свою очередь возможно при благоприятной ситуации для делокализации заряда аминогруппы по всей ароматической системе молекулы.

Список литературы: 1. Dienes A., Shank C. Y., Trozzolo A. M. Evidence for Exiplex Lazer Action in Coumarine Dyes by Measurement of Stimulated Fluorescence// Appl. Phys. Lett. 1970, 17, N 15. P. 189—191. 2. Мартынов И. Ю., Демяшквич Б. А., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. Реакции переноса протона в возбуж-

денных состояниях ароматических молекул//Успехи химии. 1977. 46, № 1. С. 3—33. 3. Пономарев О. А., Васина Е. Р., Ярмоленко С. Н., Митина В. Г. Основность производных кумарина в основном и возбужденном состояниях//Журн. общ. химии. 1985. 55, № 1. С. 179—183. 4. Пономарев О. А., Дорошенко А. О., Митина В. Г. Особенности кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона в основном и возбужденном состояниях//Журн. общ. химии. 1988. 58, № 11. С. 2606—2612. 5. Shulman S. G. Kinetics of Tautomeric Transformation of 7-oxy-4-methyl-coumarin in the Excited State//Journ. Phys. Chem. 1979. 83, N 4. P. 447—451. 6. Zinsli P. E. Investigation of Rate Parameters in Chemical Reactions of Excited Hydroxycoumarines in Different Solvents//Journ. Photochem. 1974. 3, N 1. P. 55—69. 7. Tetsuo M. Reactions of Excited Coumarins in Aqueous Solutions. Protonation of 7-oxocoumarin and its Derivatives//Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. 56, N 1. P. 6—14. 8. Денисов Г. С., Смолянский А. Л., Шейх-Заде М. И. Спектроскопическое исследование протондонорной способности галогензамещенных уксусной кислоты//Журн. прикл. спектроскопии. 1982. 36, N 5. С. 852—855. 9. Пономарев О. А., Васина Е. Р., Ярмоленко С. Н., Митина В. Г. Прототропные превращения 4-метил-7-оксикумарина в неводных средах//Журн. общ. химии. 1988. 58, N 2. С. 438—446. 10. Арнетт Э. М. Современные проблемы физической органической химии. М., 1967. С. 195—342. 11. Christian S. D., Stevens T. L. Association of Trifluoroacetic Acid in Vapor and in Organic Solvents//Journ. Phys. Chem. 1972. 76, N 14. P. 2039—2044. 12. Гусаква Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л., Шрайбер В. М. Водородная связь и переход протона в комплексах с водородной связью в системе карбоновая кислота — амин. Спектроскопическое исследование равновесия между молекулярным комплексом и ионной парой//Докл. АН СССР. 1970. 193, N 5. С. 1065—1068. 13. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Кольцов А. И. Исследование систем с обратимым переходом протона в комплексах с водородной связью методом спектроскопии ПМР при низких температурах//Докл. АН СССР. 1977. 232, N 4. С. 841—844. 14. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1986. 200 с. 15. Кузьмин М. Г. Химическая и биологическая кинетика. М., 1983. С. 47—113. 16. Кузьмин М. Г., Гусева Л. Н. Кинетика флуоресценции при фотохимических реакциях//Журн. прикл. спектр. 1972. 17, N 6. С. 1015—1021. 17. Лаквич Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М., 1986. 496 с. 18. Кузьмин М. Г., Садовский Н. А. Исследование кинетики быстрых реакций возбужденных молекул методом наносекундной импульсной флуориметрии//Химия высок. энерг. 1975. 9, N 4. С. 291—315. 19. Демьяшкевич А. Б., Зайцев Н. К., Кузьмин М. Г. Исследование возможности протекания реакций фотопереноса протона из нерелаксированного состояния//Докл. АН СССР. 1976. 231, N 1. С. 126—129. 20. Forster Th. Elektrolytische Dissoziation angeregter Molekule//Z. Electrochem. 1950, 54, N 2. S. 42—46.

Поступила в редколлегию 06.12.88

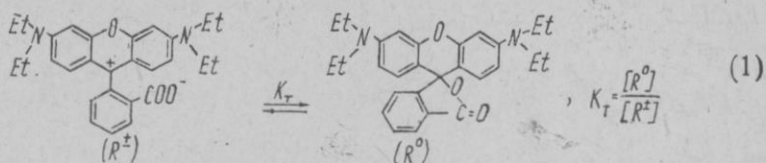
УДК 543.4+547.633.6

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук

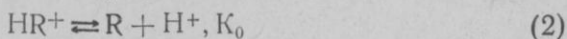
ТАУТОМЕРИЯ РОДАМИНОВ. II

При выборе состава растворов родаминовых красителей для использования в лазерохимии и других областях существенны сведения о равновесиях между окрашенными и бесцветными формами. Обзор литературных данных и дополнительные эксперименты показывают [1, 2], что главной причиной обесцвечивания родами-

на Б и его аналогов в различных растворителях является таутомерия нейтральной формы R:



Поэтому важно выяснить влияние растворителя и других факторов на значение константы таутомерного равновесия (K_T). Имеются разные точки зрения относительно роли диэлектрической проницаемости (D) растворителя, дипольных моментов его молекул и их способности к образованию водородных связей. В предыдущих сообщениях [1, 2] изложен алгоритм определения K_T , а также указаны ошибки, типичные при подобных исследованиях. В частности, необходимо в каждом конкретном случае доказать что рассматриваемый спектр действительно относится лишь к нейтральной форме R (равновесной смеси таутомеров R^0 и $R^\pm$) и не искажен примесями катиона HR^+ или ионной пары (например, HR^+Cl^-). В рассматриваемых системах лактон R^0 бесцветен, а спектр цвиттериона $R^\pm$ в большей или меньшей степени, в зависимости от растворителя, сходен со спектром карбокатиона HR^+ , образующегося при протонировании частицы $R^\pm$ по группе COO^- . учета вклада последнего необходимо рассчитать равновесный состав, предварительно определив значение pK_0 .



и парциальное светопоглощение катиона. Значения pK_0 в различных средах приведены в работах [1, 2].

В качестве иллюстрации рассмотрим исследования спектра родамина Б в диметилацетамиде (ДМАА, $D=39$) [3]. Справедливо относя спектр в водном растворе (pH 9,8; $\lambda_{\text{макс}}$ 554 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ $133 \cdot 10^3$) к частице $R^\pm$ (см. также [1, 2]), автор работы [3] предполагает, что спектр в ДМАА ($\lambda_{\text{макс}}$ 559 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ $23 \cdot 10^3$) отражает превращение некоторой доли $R^\pm$ в R^0 . Значение pK_0 родамина Б в ДМАА в литературе отсутствует, однако имеется значение pK_0 в N-метилпирролидоне ($pK_0=5,6$ [4]), для которого значения pK серии индикаторов практически совпадают со значениями в ДМАА [4]. Расчет равновесий при указанном значении pK_0 и концентрации красителя $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л дает $[HR^+] = 2,4 \cdot 10^{-5}$, $[R] = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л. А тогда регистрируемый в ДМАА спектр может отвечать не цвиттер-иону $R^\pm$, а катиону HR^+ , и значение K_T значительно превышает ~ 4 (это значение характерно для высших спиртов [5]), как и полагается для ДМАА — типичного диполярного апротонного растворителя. Согласно работе [3], эксперимент не подтверждает образования лактона R^0 родамина Б в ацетоне. Однако при добавках щелочи (для обеспечения диссоциации катио-

на HR^+) нами зарегистрированы значения K_T порядка 10^2 — 10^3 в 90—98 %-ном водном ацетоне [1, 2, 6]. Кроме того, нами обнаружено, что $\lambda_{\text{макс}}(\text{R}^\pm)$ в смесях воды с ацетоном, диметилсульфоксидом и диоксаном ниже, чем в воде, а в работе [3] в ДМАА $\lambda_{\text{макс}}$ родамина Б выше, чем в воде. Подобный батохромный сдвиг характерен для катионов родаминов HR^+ и пиروнинов. Можно утверждать, что в ДМАА зарегистрировано поглощение катиона HR^+ , а не цвиттер-иона $\text{R}^\pm$.

Необходимо также выяснять, не образуются ли вместо лактона другие бесцветные структуры [1, 2].

Наконец, для расчета K_T необходима обоснованная модель для величины $\epsilon_{\text{макс}}(\text{R}^\pm)$. В растворителе, где бесспорно частичное обесцвечивание нейтральной формы, из-за неполноты превращения R^0 в $\text{R}^\pm$ невозможно прямое измерение спектра $\text{R}^\pm$. Тогда неизбежны априорные экстратермодинамические допущения. Наиболее рационально допущение о равенстве $\epsilon_{\text{макс}}(\text{R}^\pm)$ и $\epsilon_{\text{макс}}(\text{HR}^+)$ в одном и том же растворителе [1, 2, 6]. Если $\epsilon_{\text{макс}}$ нейтральной формы и катиона примерно равны, как это имеет место, в частности, в воде [1, 2], то оценить значение K_T из спектра формы R практически невозможно. С другой стороны, спектры ксантеновых красителей (в том числе, возможно, и спектр частицы $\text{R}^\pm$) при переходе от одного растворителя к другому могут изменяться по интенсивности (изменения $\epsilon_{\text{макс}}$ могут достигать 30 %). Поэтому использование спектра формы R в каком-либо растворителе (даже если есть основания считать, что доля лактона R^0 при этом пренебрежимо мала) в качестве спектра цвиттер-иона $\text{R}^\pm$ в других растворителях не вполне корректно. Наиболее надежны оценки по уравнению (3):

$$K_T = \frac{\epsilon_{\text{макс}}(\text{HR}^+)}{\epsilon_{\text{макс}}(\text{R})} - 1, \quad (3)$$

когда $\epsilon_{\text{макс}}(\text{R})$ уже значительно отличается от $\epsilon_{\text{макс}}(\text{HR}^+)$, а конфигурация спектра R не очень существенно отличается от таковой для спектра HR^+ (это чаще всего наблюдается в высших спиртах), либо когда обесцвечивание столь значительное, что возможные сильные изменения спектра цвиттер-иона $\text{R}^\pm$ по сравнению со спектром HR^+ не приводят к погрешности в оценке $\lg K_T$ более чем на 0,3 единицы. Сильное обесцвечивание наблюдается обычно в апротонных растворителях (рис. 1).

С учетом указанных соображений наиболее надежны данные о таутомерии родаминов в спиртах, особенно высших [5], и в смесях воды с ацетоном [1, 2, 6]. В то время как во многих чистых растворителях значения K_T настолько велики, что невозможно зарегистрировать окраску нейтральной формы, использование смесей апротонных растворителей с водой (или спиртами) позволяет создать условия, благоприятные для измерения K_T . Если же в спектрах проявляется лишь превращение катионов HR^+ в бесцветный лактон R^0 [3, 7], то судить о влиянии среды на таутомерию за-

труднительно, поскольку отношение $[HR^+]/[R^0]$ определяется значениями как K_T , так и K_0 .

Параметры растворителя, влияющие на положение равновесия $R^\pm \rightleftharpoons R^0$. Согласно ранним работам, структуру R^0 стабилизируют малополярные растворители. Обесцвечивание родамина Б при экстрагировании из воды в бензол отмечен почти 100 лет на-

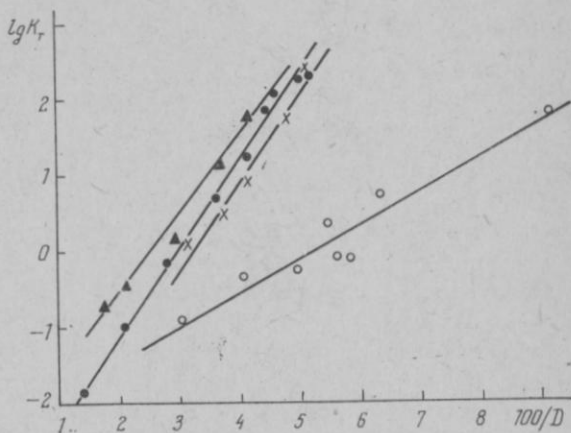


Рис. 1. Спектры родамина Б в водно-ацетоновых смесях при 25 °С:

1 — спектр катиона HR^+ в 98,3 %-ном ацетоне; 2—6 — спектры формы R при массовой доле ацетона 70,7, 85, 90, 94,6 и 98,3 % соответственно

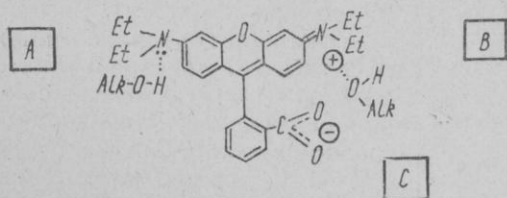
Рис. 2. Зависимость $\lg K_T$ от величины обратной диэлектрической проницаемости; ● — родамин Б в системе вода—ацетон; ▲ — родамин S в системе вода—ацетон; X — тимоловый синий в системе вода—ацетон; ○ — родамин Б в ряду спиртов [5]

зад [8] (см. также работу [9]). Обесцвечивание родаминового красителя в толуоле Кун [10] также связывал с образованием лактона. Раммет и Сэнделл [11] указывают, что в неполярных средах (например, в бензоле) существует лактон R^0 , а в полярных (спирт, ацетон) лактон размыкается и превращается в цвиттер-ион $R^\pm$. Как отмечено выше при анализе работы Хирано [3], в ацетоне, если предварительно обеспечить кислотную диссоциацию карбокатиона HR^+ , также доминирует лактон. Согласно Полуэктову и сотр. [12], экстракты из водных растворов родамина Б в бензол, ксилол, толуол и хлороформ содержат лактон R^0 и окрашиваются при добавлении пропанола, бутанола, циклогексанола — полярных растворителей с высоко электроотрицательным кислородом группы ОН. Ранее Имаи [13] также сообщил о сдвиге равновесия от R^0 к $R^\pm$ при постепенном добавлении к неполярному бензольному раствору полярного растворителя метанола. В других неполярных средах (гексан, гептан, циклогексан) по данным исследований как в видимой, так и в УФ-области [13], существует лактон R^0 . Гутше и Валерысь [14] по спектрам родамина Б

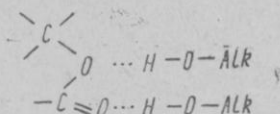
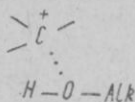
при добавке к метанолу четыреххлористого углерода также отметили сдвиг равновесия в сторону R^0 . В этих работах полярность характеризуется дипольным моментом молекул. Иоффе и Шапиро [9], исследовавшие серии родаминов в смесях воды с диоксаном при увеличении содержания последнего, характеризуют полярность величиной D растворителя. Мута и Курогава [15] некоторое понижение интегральной интенсивности поглощения родамина Б в воде при добавлении больших количеств хлорида лития связывают с превращением $R^{\pm} \rightarrow R^0$ при снижении макроскопической величины D в солевом растворе. Однако здесь существенно высаливание $HRCI$, и если добавками щелочи к водно-солевому раствору обеспечить полную диссоциацию HR^+ , то все спектральные изменения описываются моделью с димерами $(R^{\pm})_2$ [16].

Уже в работе [14] признают важность для сольватации родамина не только дипольного момента молекул растворителя, но и «активных групп» (ОН, NH). Но при этом роль водородных связей в стабилизации цвиттер-иона $R^{\pm}$ считают малой. Впервые на решающую роль водородных связей в размыкании лактонного цикла указал Розенталь с соавторами [17]. Хотя некоторые выводы этих авторов неточны, значительная часть опытов [17] подтверждает главную гипотезу. Данные других авторов можно интерпретировать с позиций работы [17]. Так, в работе [12] спирты не только более полярны, чем толуол и хлороформ, но являются и донорами Н-связей. Лактоны родаминов и других ксантеновых красителей выделены в твердом состоянии в виде комплексов с диоксаном, ксилолом, ацетоном, метанолом и этанолом. Согласно данным многих авторов, размыкание цикла происходит лишь после удаления молекулы растворителя. Поэтому являются упрощенными как представление об образовании $R^{\pm}$ в результате взаимодействия спирта (или полярного растворителя) с лактоном R^0 , так и об образовании лактона при взаимодействии апротонных (или неполярных) растворителей с цвиттер-ионом. В каждом растворителе имеются определенные предпосылки для образования как цвиттер-иона, так и лактона; результирующий эффект выражается значением константы таутомерного равновесия K_T .

Лопес Арбелоа и Рохатжи-Мукерджи [18] выделяют три основных вида сольватации цвиттер-иона $R^{\pm}$ спиртами (А, В, С):



Аммониевая граничная структура не отражает всех свойств частицы $R^\pm$, необходимо учитывать и ее карбониевый характер. Лактонная структура также может быть сольватирована,



Видимо, диэлектрическая проницаемость растворителей хотя и играет роль в формировании величины K_T , но меньшую, чем специфическая сольватация. Форма R обесцвечивается не только в углеводородах, но и в дипольных апротонных растворителях. Даже в высших спиртах, которых мало, заметна частица $R^\pm$.

С другой стороны, диэлектрическая проницаемость должна, по нашему мнению, также сказываться на значении K_T , так как bipolarная частица превращается в явно менее полярную (1). Выявить зависимость K_T от D до настоящего времени не позволило, на наш взгляд, отсутствие надежных оценок K_T в апротонных растворителях. Имеющиеся данные в большинстве своем показывают лишь, что при измерениях с разбавленными (обычно — около 10^{-5} моль/л) растворами родамина Б окраска формы R необнаружима из-за ограничений, налагаемых чувствительностью спектрофотометрического анализа. При этом константа K_T может составлять, например, как 10^3 , так и 10^{10} . При повышении концентрации красителя возникает опасность пересыщения растворов, выпадения осадков или образования адсорбатов на стенках кювет [5]. Лишь данные работы [17] для хлористого метилена ($D=8,9$) позволяют оценить константу: $\lg K_T \sim 1,5$ [6].

Можно было бы предположить, что диэлектрическая проницаемость не играет роли в формировании значения K_T , если бы имелся пример высокой стабильности цвиттер-иона родамина Б в малополярном растворителе, являющемся при этом сильным донором Н-связей. Пример такого растворителя — уксусная кислота [17] — изучен недостаточно, так как в чистой НАс форма R протонирована и существует в виде $HR^+ Cl^-$ или $HR^+ Ac^-$ [5, 6].

Анализ корреляционных уравнений, связывающих K_T с параметрами растворителя. Хинкли, Сибольд и Боррис [5] исследовали различные корреляционные уравнения, связывающие $\ln K_T$ с параметрами растворителей. Параметры Камле — Аббоуда — Абрахама — Тафта, характеризующие как способность растворителя стабилизировать диполь субстрата, так и способность выступать в качестве донора или акцептора Н-связей, известны лишь для семи растворителей из числа исследованных в работе [5], а коэффициент линейной корреляции для обсуждаемой реакции низок ($r=0,762$). Более эффективна корреляция $\ln K_T$ с другими, главным образом структурными, параметрами. В уравнении (4)

$$-\ln K_T = -0,238 (\pm 0,042) N_c - 0,589 (\pm 0,269) T_m -$$

$$-1,413 (\pm 0,239) C_a + 3,285 (\pm 0,343); n = 12, r = 0,981, s = 0,296,$$

N_c — общее число атомов углерода в молекуле спирта; C_α — число атомов углерода, связанных с α -атомом; T_m — число концевых метильных групп. Для двенадцати алифатических спиртов N_c связано с молярной массой, а T_m характеризует «компактность» молекулы. Эти параметры совместно характеризуют дисперсионные взаимодействия и индукционные эффекты. Величина C_α оценивает стерические препятствия для координации гидроксильной группы. Сочетание стерического параметра C_α с диэлектрической проницаемостью D также хорошо описывает экспериментальные данные [5]

$$-\ln K_T = -1,289 (\pm 0,138) C_\alpha + 0,087 (\pm 0,012) D - 0,215 (\pm 0,335). \quad (5)$$

$$(n = 12, r = 0,986, s = 0,258).$$

Еще удачнее использование параметра C_α и выражения Мак-Рея для суммарного эффекта полярности растворителя [5],

$$-\ln K_T = -1,250 (\pm 0,141) C_\alpha - 31,29 (\pm 7,69) \frac{(n_r^2 - 1)}{(2n_r^2 + 1)} + 2,883 (\pm 0,563) \left(\frac{D-1}{D+2} - \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right) + 5,623 (\pm 1,654) \quad (6)$$

$$(n = 12, r = 0,990, s = 0,220),$$

где n_r — показатель преломления спирта.

Важными доводами в пользу стабилизирующего действия водородной связи на частицу $R^\pm$ является как убывание K_T в ряду спиртов: первичные > вторичные > третичные, так и возможность удачного описания экспериментальных данных при помощи параметра C_α . В то же время, согласно обсуждаемой работе [5], H-связи — необходимое, но не достаточное условие стабилизации $R^\pm$. Диэлектрические свойства растворителя должны обеспечивать стабильность возникающего диполя $R^\pm$.

В противоположность работе [5] Снэйр и соавторы [19] утверждают, что в спиртовых средах (метанол, этанол, пропанол, бутанол, смеси метанола и этанола с водой) доля лактона R^0 мала, а различия оптической плотности растворов при 550 нм в воде и в спиртах, наблюдавшиеся в работе [17], вызваны сдвигом кислотно-основного равновесия. В работах [18, 20] также считается, что в спиртах существует лишь цвиттер-ион $R^\pm$, хотя и отмечается, что $\epsilon_{\text{макс}}(R)$ составляет 83—87 % от значения $\epsilon_{\text{макс}}(HR^+)$; в воде $\epsilon_{\text{макс}}(R) = 0,92 \epsilon_{\text{макс}}(HR^+)$. В этих же работах высказывается точка зрения, что апротонный характер растворителя, а не его полярность, объясняет образование лактона R^0 в диполярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА), где растворы красителя бесцветны [20].

О сольватации группировки COO^- цвиттер-иона родамина Б Н-связями свидетельствуют спектры флуоресценции в спиртах. Так, отмечается [19], что заметнее влияет на $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения и флуоресценции растворитель (из ряда протонодонорных) в случае частицы $\text{R}^\pm$, чем HR^+ . При этом причиной влияния считают различия D спиртов [19]. В работе [20] показано, что в спиртовых растворителях величины стоксова сдвига флуоресценции частиц HR^+ и $\text{R}^\pm$ и функции Липперта

$$\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n_r^2-1}{2n_r^2+1}$$

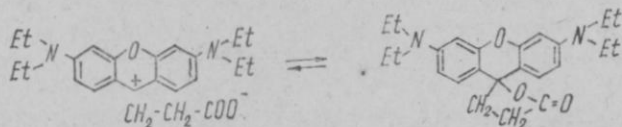
не коррелированы, что свидетельствует о наличии не только универсальных, но и специфических взаимодействий растворенного вещества с растворителем. Для частицы $\text{R}^\pm$ особенно существенна специфическая сольватация группы COO^- . В обсужденной выше работе [5] введение в уравнение (6) параметра S_a как меры специфических взаимодействий в некоторых случаях улучшает корреляцию.

Однако в работе [5] не рассмотрена зависимость $\lg K_T$ от одной из самых общепринятых характеристик растворителя — от $1/D$. В соответствии с уравнением Борна на равновесие между нейтральной частицей R^0 и цвиттер-ионном $\text{R}^\pm$ должна существенно влиять диэлектрическая проницаемость растворителя. Для кислотно-основных равновесий применение теории Борна позволило Бренстеду предсказать качественно характер изменений pK кислот различных типов заряда от D растворителя. Хотя экспериментально определяемые значения ΔpK_a отличаются от рассчитанных (из-за наличия «неэлектростатической» составляющей, обусловленной сольватацией), такой подход явился в большинстве случаев основой для анализа эффектов среды ($\Delta \text{pK}_a = \text{pK}_a - \text{pK}_a^0$ (в воде)). В работе [6] нами в системе вода — ацетон обнаружена линейная зависимость $\lg K_T$ родамина Б от $1/D$ в интервале массовых долей ацетона 16—90 %, характеризующаяся коэффициентом корреляции 0,998. Дополнив эти данные, мы получили линейную зависимость для массовых долей ацетона 16—99,2 %:

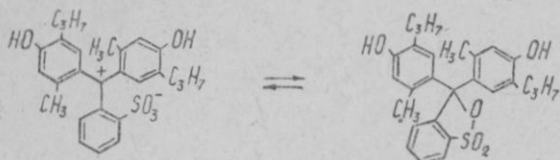
$$\lg K_T = -(3,517 \pm 0,106) + (1,174 \pm 0,027) \cdot \frac{100}{D}, \quad (7)$$

($r = 0,997$).

Коэффициенты этой корреляции отличаются на 2—3 % от таковых для корреляции, полученной для интервала массовых долей ацетона 16—90 % [6]. Линейная зависимость $\lg K_T$ от $1/D$ наблюдается также для родамина S (рис. 2),



В водно-ацетоновых смесях наблюдалась также линейная зависимость логарифма константы таутомерного равновесия сульфотимолового красителя тимолового синего



от $1/D$ ($r=0,976$, рис. 2).

Для водно-ацетоновых смесей линейность зависимости $\lg K_T$ от $1/D$ соблюдается вплоть до самых малых содержаний воды, в отличие от зависимостей pK кислот (например, с типом заряда A^0 , B^-), которые отклоняются от линейности вблизи чистого ацетона из-за пересольватации протона. Прямые измерения K_T в воде затруднены, так как значение этой константы слишком мало и вряд ли доля частиц R^0 может быть оценена в водном растворе каким-либо инструментальным методом. Экстраполяция к чистой воде по однопараметрической линейной зависимости типа (7) приводит к значению K_T 0,005—0,01. Оценки $K_T=0,1-0,2$ [5, 17], по-видимому, завышены, что подтверждает предположение о возможных ошибках моделирования $\epsilon_{\max}(R^\pm)$ и расчета доли $R^\pm$ в условиях близости значений $\epsilon_{\max}$ катионной и нейтральной форм красителя [1, 2].

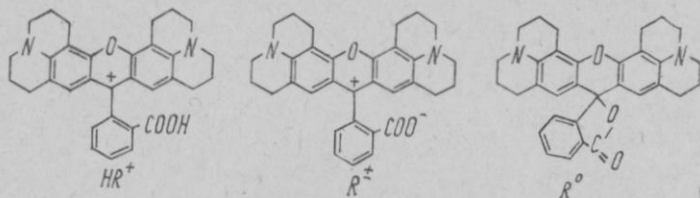
Наши данные для системы вода-диоксан и вода-диметилсульфоксид показывают, что апротонные растворители обладают различной способностью к стабилизации формы $R^\pm$, возможно, из-за особенностей сольватации «карбониевой» части цвиттер-иона. Однако здесь необходимы дальнейшие исследования, так как в смешанных растворителях возможна предпочтительная сольватация различных структур водой или апротонным растворителем.

Анализ работы [5] с точки зрения зависимости $\lg K_T$ от $1/D$ приводит к следующим выводам. В серии спиртов (метанол, ..., бутанол, пропанол-2, бутанол-2, изо-бутанол, трет-бутанол) зависимость характеризуется коэффициентом корреляции 0,96; экстраполяция к H_2O дает $K_T=0,017$ (рис. 2). Для серии спиртов нормального строения зависимость заметно искривляется, начиная с гексанола (метанол, ..., бутанол, гексанол: $r=0,93$); причиной является, видимо, несоответствие диэлектрической проницаемости вблизи частицы $R^\pm$ макроскопической растворителя, возникающее ввиду диэлектрического насыщения.

Сольватация таутомеров $R^\pm$ и R^0 в различных растворителях. Данные спектров ЯМР, поглощения и флуоресценции в видимой области [18—20] подтверждают, что имеет место взаимодействие хромофорной («карбониевой») части $R^\pm$ и карбоксилата COO^- . Механизм этого взаимодействия может быть как индукционным, так и «эффектом поля», с большей ролью растворителя. По-видимому,

в смесях воды с апротонными растворителями удобно наблюдать электронный спектр поглощения цвиттер-иона: нет ограничений, связанных с растворимостью, а вероятность образования Н-связей, «нейтрализующих» группировку COO^- , резко понижается. Именно в этом случае (рис. 1, а также сходные данные для систем вода-диоксан и вода-диметилсульфоксид) спектр $\text{R}^\pm$ наиболее значительно отличается от спектра HR^+ — гипсохромный сдвиг полосы $\text{R}^\pm$ по отношению к полосе HR^+ в водном ацетоне достигает 30 нм, а в спиртах — не более 10 нм, в то же время $\lambda_{\text{макс}}(\text{HR}^+)$ в этих растворителях изменяется мало [1, 2]. Сильно изменяется и конфигурация спектра $\text{R}^\pm$; в противоположность этому даже в высших спиртах [5] спектр $\text{R}^\pm$ почти подобен спектру катиона.

В работе [21] в смеси пропионитрила с бутиронитрилом (4 : 5) исследованы спектры поглощения и флуоресценции родамина 101



при понижении температуры от 20 до -183°C . Отмечая, что структура R^0 возникает в апротонных растворителях, автор допускает полное превращение в $\text{R}^\pm$ при -183°C . При комнатной же температуре доля лактона составляет, по оценкам работы [21], 98 % от концентрации нейтральной формы. К сожалению, нет доказательств полного отсутствия катионных частиц HR^+ , и полученный $\lambda_{\text{макс}}(\text{R}^\pm)$ мало отличается от $\lambda_{\text{макс}}(\text{HR}^+)$, вопреки нашим данным для других апротонных растворителей.

Для выяснения роли тех или иных параметров растворителя удобно варьировать соотношение компонентов в смеси апротонных растворителей с протонными, либо в смеси неполярных с полярными растворителями. Однако создается впечатление, что в исследованиях такого рода [6, 9, 12—14] недостаточно исходных данных для выбора оптимальной модели. Так, предполагается [12], что окрашивание растворов родамина Б в хлороформе, бензоле, толуоле, происходящее при добавках спиртов, описывается уравнением (8)



где S — спирт. Однако возможно и другое объяснение (см. выше), которое отражено уравнением (9):



где S — апротонный или неполярный растворитель.

Для системы вода — ацетон [6] (рис. 2) помимо линейности зависимости $\lg K_T$ от $1/D$, имеющей определенный физический смысл, наблюдается и чисто эмпирическая линейная зависимость $\lg K_T$ от молярной доли органического соразтворителя

($r=0,996$) (что, очевидно, эквивалентно линейной зависимости $1/D$ от молярной доли ацетона). В этом направлении необходимы более обширные исследования.

Экстраполяция обеих зависимостей к чистой воде приводит к примерно одинаковой оценке K_T ; в чистом ацетоне $K_T \sim 250$. Необходимо, прежде всего, получить такие же оценки для других апротонных растворителей и выяснить, насколько различаются значения K_T . Это позволит выявить роль различных параметров апротонных растворителей, например, D и протоноакцепторной способности (последняя, согласно данным работы [22], обуславливает превращение нейтральной формы родамина в лактон) в формировании значения K_T .

Энергетика переноса отдельных таутомеров из воды в неводные растворители. Полученные результаты позволяют оценить константу распределения лактонной частицы между различными инертными, ограниченно смешивающимися с водой растворителями, и водной фазой, насыщенной данным растворителем. Так, по данным работы [11], константа распределения нейтральной формы родамина Б (R) между водой и бензолом равна $2,8 \cdot 10^3$ (водная фаза — раствор солевого фона KCl, 1,0 моль/л). Так как в бензоле доминирует частица R^0 , а в воде доля ее от общей концентрации нейтральной формы составляет около 1 % (см. сделанные выше экстраполяционные оценки), то константа равновесия R^0 (в воде) $\rightleftharpoons R^0$ (в бензоле) равна $3 \cdot 10^5$, что соответствует изменению свободной энергии $\Delta G_t = -31$ кДж/моль. Значение K_T , использованное в расчетах, относится к чистой воде, без растворенного бензола. Согласно работе [23], оценка константы распределения нейтральной формы красителя между водой и бензолом равна 400 (солевой фон в водной фазе не указан).

Автор данной работы совместно с С. И. Егоровой и Э. Ариас Кордовой нашел, что константа распределения нейтральной формы родамина Б между водой и хлороформом равна 400. Значение K_T в хлороформе — около 100. Отсюда константа равновесия R^0 (в воде) $\rightleftharpoons R^0$ (в CHCl_3) равна $4 \cdot 10^4$, а константа равновесия $R^\pm$ (в воде) $\rightleftharpoons R^\pm$ (в CHCl_3) равна 4. Это соответствует значениям $\Delta G_t = -26$ и $-3,4$ кДж/моль. Полученные данные позволяют судить об изменениях энергии сольватации отдельных таутомеров при замене растворителей. Экстратермодинамические допущения делаются лишь при оценке K_T в каждом из растворителей. Для растворителей, смешивающихся с водой, даже это допущение позволяет оценить лишь суммарное изменение энергии:

$$2,3 RT \Delta \lg K_T = \Delta G_t(R^\pm) - \Delta G_t(R^0), \quad (10)$$

где ΔG_t — свободная энергия переноса частицы из воды в данный растворитель, связанная с коэффициентом активности переноса (эффектом среды, единым нулевым коэффициентом активности или вырожденным коэффициентом активности) частицы соотношением

$$\Delta G_t(i) = 2,3 RT \lg f_i. \quad (11)$$

Соотношения (10, 11) позволяют рассмотреть изменение кислотно-основных свойств родаминовых красителей в связи со сдвигом положения таутомерного равновесия.

Кислотные свойства и таутомерия. Значения pK_0 , соответствующие равновесию (2), связаны с таутомерными равновесиями. Так, с учетом таутомерии нейтральной формы нетрудно показать, что

$$K_0 = (H^+) \frac{(R^0) + (R^\pm)}{(HR^+)} = k_{\pm, \text{соон}} (1 + K_T), \quad (12)$$

где $k_{\pm, \text{соон}}$ — константа равновесия (12а):



Тогда изменение pK_0 при переходе от воды к другому растворителю равно

$$\Delta pK_0 = \Delta p k_{\pm, \text{соон}} - \Delta \lg (1 + K_T). \quad (13)$$

Рассмотрение другого равновесия — (12б)



приводит к соотношению

$$p k_0 = pK_0 + \lg (1 + K_T^{-1}). \quad (14)$$

Такие соотношения демонстрируют сложность суммарных эффектов среды (ΔpK). Растворитель оказывает влияние как на константы таутомеризации, так и на $p k$. Последние изменяются в соответствии с типом заряда: A^+ , $B^\pm$ и A^+ , B^0 для $p k_{\pm, \text{соон}}$ и $p k_0$ соответственно. «Микроконстанты» $k_{\pm, \text{соон}}$ и k_0 , вычисленные по уравнениям (12, 14) с использованием ранее определенных K_T , согласуются с известными закономерностями для указанных типов заряда. Так, тип заряда A^+ , $B^\pm$ обычно обуславливает увеличение значений pK при добавлении к воде органических растворителей (ацетон, спирты, диоксан и т. п.). Характер увеличения $p k_{\pm, \text{соон}}$ родамина Б напоминает изменение pK бензойной кислоты в водноацетоновых смесях [6] (см. рис. 3), что подтверждает правильность отнесения $p k$. При малых содержаниях ацетона за счет погрешностей в оценке K_T^{-1} рассчитанные значения pK_0 не очень точны. Традиционная U-образная зависимость от доли органического соразтворителя, характерная для типа A^+ , B^0 , не наблюдается, возможно, еще и потому, что различия в строении нейтральной и катионной форм более значительны,

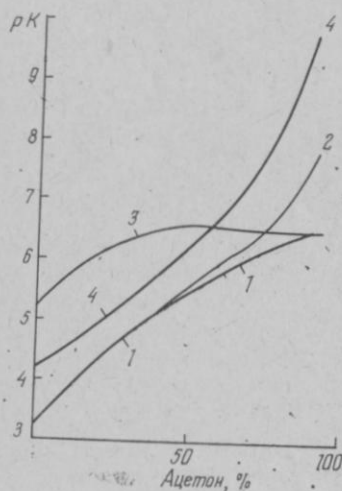


Рис. 3. Значения pK при различных массовых долях ацетона:
1 — pK_0 ; 2 — $p k_{\pm, \text{соон}}$; 3 — $p k_0$ родамина Б; 4 — значения pK бензойной кислоты [24] (см. также [6])

чем для большинства катионных индикаторов — нитроанилинов и др. Все же гораздо меньшее изменение pK_0 по сравнению с $pK_{\pm, \text{соон}}$ при варьировании содержания ацетона в целом подтверждает тип заряда A^+ , B^0 . Эти рассуждения подтверждаются сводкой значений pK_0 родаминов в различных растворителях, имеющейся в работах [1, 2]. Тип заряда реакции (2) является смешанным — при малых содержаниях ацетона pK_0 совпадает с $pK_{\pm, \text{соон}}$, а в 90 %-ном водном ацетоне — с pK_0 .

Зависимость K_T от состава растворителя, выраженная через коэффициенты активности переноса, получается из уравнений (10, 11):

$$\Delta \lg K_T = \lg f(R^{\pm}) - \lg f(R^0). \quad (15)$$

Так как R^0 — нейтральная молекула, а $R^{\pm}$ — цвиттер-ион, то

$$\Delta \lg K_T = \lg f(R^{\pm})_{\text{эл}} + \lg f(R^{\pm})_{\text{сольв}} - \lg f(R^0)_{\text{сольв}}, \quad (16)$$

где символ «эл, сольв» обозначают электростатическую и сольватационную составляющую соответственно. Помня об условности подобного деления, можно все же представить себе упрощенную модель

$$\Delta \lg K_T = \text{const} (1/D - 1/D_{\text{H}_2\text{O}}) + \lg \frac{f(R^{\pm})_{\text{сольв.}}}{f(R^0)_{\text{сольв.}}}, \quad (17)$$

Рекомендуемые значения K_T родамина Б в некоторых растворителях (вычислены по уравнению (3))

Растворитель	D	K_T	Источник
Вода	78,5	0,005—0,01	[1, 2, 6]
Вода-метанол (массовая доля 90 %)	35,7	0,07	[6]
Метанол	32,6	0,12	[5]
Этанол	24,3	0,42	[5]
Пропанол	20,1	0,53	[5]
Бутанол	17,1	0,85	[5]
Пропанол-2	18,3	2,46	[5]
Бутанол-2	15,8	5,02	[5]
изо-Бутанол	17,7	0,78	[5]
трет-Бутанол	10,9	62	[5]
Вода-ацетон (массовая доля 90 %)	24,0	17	[6]
Ацетон	20,7	~250	[1, 2, 6]
Хлороформ	4,7	~100	[12]
Хлористый метилен	8,9	~32	[6, 17]

Примечания. Значения K_T относятся к 25 °С либо к комнатной температуре; данные для трет-бутанола получены при 30 °С. Данные для этанола и бутанола, полученные различными авторами до работы [5], приводят к значениям K_T , в среднем заниженным в 2 раза [6]. Значения дипольных моментов молекул растворителей: для воды 1,84, для спиртов от 1,64 до 1,70, для ацетона 2,88, для хлороформа и хлористого метилена 1,87 и 1,60 соответственно; единица измерения — дебай.

выделяющую роль различных параметров среды в формировании K_T . По-видимому, различие значений K_T в изодиелектрических растворителях (например, водно-ацетоновых и водно-этанольных смесях [1, 2]) указывает на значительный вклад последнего слагаемого. При анализе данных о значениях K_T в системах типа спирт + бензол или спирт + CCl_4 , $CHCl_3$ и т. п. [12—14] соотношения (16, 17) также могут сохранять силу. Что касается процессов, обозначенных уравнениями (8), (9), то величины f в принципе учитывают и образование сольватов определенного состава, хотя вряд ли весь эффект растворителя может быть сведен к образованию одного или двух сольватов различного состава (как это предлагается в работе [12]).

Для более детального исследования практически весьма важных процессов таутомерии родаминов необходимы более обширные экспериментальные данные.

В таблице дана сводка значений K_T родамина Б в некоторых растворителях.

- Список литературы:** 1. Мчедлов-Петросян Н. О., Калембет О. А. Ариас Кордова Э. Таутомерия родаминов. I//Вестн. Харьк. ун-та. Химия и термодинамика координац. соединений. 1989. Мчедлов-Петросян Н. О., Калембет О. А., Ариас Кордова Э. Таутомерия родаминов//Х., 1988. Рукопись депонирована в УкрНИИНТИ, № 1044-Ук88 от 3 мая 1988 г. 3. Hirano K. Solvent effects on the electronic spectra of xanthene dyes//J. Chem. Soc. Jpn. Chem. a. Ind. Chem. 1974. № 10. P. 1823—1828. 4. Bréant M., Aurox A., Lavergne M. Détermination spectrophotométrique de la partie acide de l'échelle de pH dans la N-methylpyrrolidone et le dimethylacétamide//Analyst. Chim. Acta. 1976. 83, № 1. P. 49—57. 5. Hinckley D. A., Seybold P. G., Barris D. P. Solvatochromism and thermochromism of rhodamine solutions//Spectrochim. Acta. 1986. 42 A, № 6. P. 747—754. 6. Мчедлов-Петросян Н. О. Ионизация и таутомерные перегруппировки родаминовых красителей в смесях воды с ацетоном и метанолом//Журн. физ. химии. 1985. 59, № 12. С. 3000—3004. 7. Низамов Н., Левшин Л. В., Джумадинов Р. Х., Атаходжаев А. К. Межмолекулярные взаимодействия в растворах родамина С и их спектроскопические проявления//Журн. прикл. спектроскопии. 1976. 24, № 2. С. 270—275. 8. Meyer V., Bernthsen A.//Chem. Ztg. 1892. 16 S. 1956. 9. Иоффе И. С., Шапиро А. Л. Исследования в области родаминовых красителей и родственных им соединений. XIX//Журн. орган. химии. 1972. 8, № 8. С. 1726—1729. 10. Kuhn R. Heteropolare Ringe im Gefüge organischer Farbstoffe//Die Naturwissenschaften. 1932. 20. H. 27. S. 618—624. 11. Ramette R. W., Sandell E. B. Rhodamine B Equilibria//J. Amer. Chem. Soc. 1956. 78, № 19. P. 4872—4878. 12. Полужков Н. С., Дробязко В. Н., Мешкова С. Б. Изучение равновесия между бесцветной и окрашенной формами родамина С в органических растворителях//Журн. анал. химии. 1973. 28, № 7. С. 1408—1411. 13. Imai H. Absorption spectra of rhodamine B in organic solvents and behaviour of its extraction//Technology Reports Kansai Univ. 1967. № 9. P. 49—57. 14. Gutsze A., Walerys H. Reversible decolorization of rhodamine B solutions due to changes in the pH and polarity of the medium//Acta Physica Polonica. 1963. 23, № 5. P. 581—588. 15. Muto J., Kurosawa K. Behaviour of rhodamine B in aqueous LiCl solution//Chem. Phys. Lett. 1977. 45, № 3. P. 586—588. 16. Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние неорганических солей на спектры родамина В в водных растворах//Журн. физ. химии. 1982. 56, № 1. С. 94—98. 17. Rosenthal I., Peretz P., Muszkai K. A. Thermochromic and hyperchromic effects in rhodamine B solutions//J. Phys. Chem. 1979. 83, № 3. P. 350—353. 18. Lopez Arbeloa I., Rohatgi-Mukerjee K. K. Solvent effects on the photophysics of the molecular forms of rhodamine B. Internal Conversion mechanism//Chem. Phys. Lett. 1986. 129, № 6. P. 607—614. 19. Snare M. J., Treloar F. E., Ghiggino K. P., Thistlewaite R. J. The photophysics of rhodamine B//J. Photochem. 1982. 18, № 4, P. 335—346. 20. Lopez Arbe-

loa I., Rohatgi-Mukerjee K. K. Solvent effect on photophysics of the molecular forms of rhodamine B. Solvation models and spectroscopic parameters//Chem. Phys. Lett. 1986. 128, № 5, 6. P. 474—479. 21. Barigelletti F. Effect of temperature on the photophysics of rhodamine 101 in a polar solvent//Chem. Phys. Lett. 1987. 140, № 6. P. 603—606. 22. Джумадинов Р. Х. Спектроскопическое исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах родаминовых красителей и некоторых других соединений//Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1977. 19 с. 23. Полуэктов Н. С., Бельтюкова С. В. Количественные соотношения при экстракции ацидокомплексов редкоземельных элементов в виде ионных ассоциатов с 2-фенилхинолин-4-карбоновой кислотой и родамином С//Журн. физ. химии. 1977. 51, № 1. С. 35—37. 24. Panichajakul C. C., Woolley E. M. Potentiometric method for determination of acid ionization constants in aqueous organic mixtures//Anal. Chem. 1975. 47, № 11. P. 1860—1863.

Поступила в редколлегию 06.12.88

УДК 541.8+541.45+532.7

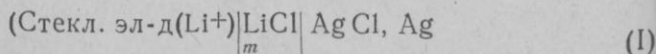
В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
Т. А. БЕРЕЖНАЯ, канд. хим. наук,
Е. Н. КАБАКОВА, канд. хим. наук, В. Н. ГОРЕТАЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ХЛОРИДА ЛИТИЯ В СМЕСЯХ 2-ПРОПАНОЛА С ВОДОЙ

В работе исследована возможность применения стеклянных электродов с литиевой функцией состава LiAlB (240906 %) и (240609 %) для определения средних концентрационных коэффициентов активности хлорида лития в смесях 2-пропанола с водой с массовыми долями (%) спирта 30, 50, 70 и чистом 2-пропанолу при 25 °С. Выбор хлорида лития обусловлен использованием его в качестве фонового электролита, позволяющего изменять ионную силу растворов в широких интервалах во многих неводных растворителях в силу высокой растворимости.

Хлорид лития марки о. с. ч. перед работой высушивали под вакуумом при постепенном повышении температуры от 40 до 95 °С до достижения постоянной массы. Нейтральность хлорида лития проверяли методом потенциометрического титрования, предложенным в работе [1]. Растворитель очищали по апробированной методике [2].

Пригодность к работе литиевых стеклянных электродов проверяли построением графика зависимости э. д. с. цепи



от — $\lg m_{\text{LiCl}}$ и определением тангенса угла наклона полученной прямой. Он оказался близким к теоретическому — 20, где $\theta = 2,303 RT/zF$ (1). На основании измеренных э. д. с. цепи (1) были рассчитаны средние ионные коэффициенты активности $\gamma_{\pm \text{LiCl}}$ в воде и сопоставлены с литературными данными. Хорошее совпа-

дение коэффициентов активности, полученных в работе, с литературными данными [3] подтвердило возможность применения стеклянных литиевых электродов для дальнейшей работы. Для работы были выбраны два электрода состава LiAlB (240609 %) и все дальнейшие измерения проводили параллельно с двумя электродами.

Расчет коэффициентов активности хлорида лития в системе 2-пропанол — вода осуществляли на основании измерений э. д. с. цепи (1) в растворах LiCl в широком интервале состава при молярностях (m) от 0,003 до 1,5 моль/кг по уравнению

$$\lg \gamma_{\pm} = (E_{0i} - E)/20 - \lg m, \quad (2)$$

где E_{0i} — стандартная э. д. с. цепи (1).

E_{0i} в смесях 2-пропанола с водой с массовыми долями спирта, равными 30, 50, 70 %, определяли экстраполяционным методом Харнеда [4], а в чистом 2-пропаноле — методом вариаций [5], учитывая неполную диссоциацию хлорида лития. Заключение о неполной диссоциации хлорида лития в 100 % спирте сделано на основании анализа тангенсов угла наклона зависимостей э. д. с. цепи (1) — $\lg m_{\text{LiCl}}$. Для 2-пропанола она составила 60 мВ.

Кроме того, в работе была изучена электрическая проводимость растворов LiCl в смесях 2-пропанола с водой с массовыми долями спирта 30, 50, 70, 90 % и чистом 2-пропаноле при 25 °С. Относительная погрешность кондуктометрических изменений до 1 %. На рис. 1 приведены зависимости молярных электрических проводимостей от $\sqrt{c}$ (c — молярная концентрация). На зависимостях $\lambda_{\text{LiCl}}/\sqrt{c}$ в смеси с массовой долей 2-пропанола, равной 90 %, и чистом спирте наблюдается значительное отклонение тангенса угла наклона от теоретического. По методу Шедловского с использованием ЭВМ были рассчитаны λ_0 и K_d , погрешность расчета pK в зависимости от состава растворителя изменялась от 0,05 до 0,1 ед. pK . Пригодность других уравнений для обработки данных о электрической проводимости не проверяли.

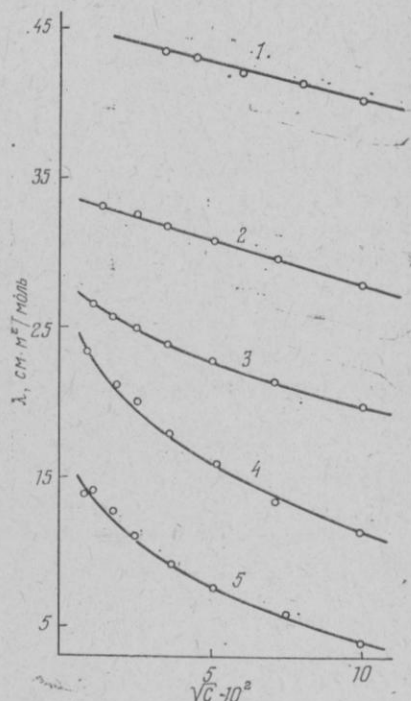


Рис. 1. Зависимости молярных электрических проводимостей LiCl от $\sqrt{c}$ в смесях 2-пропанола с водой (1 — 30; 2 — 50; 3 — 70; 4 — 90; 5 — 100 мас. долей, % 2-пропанола)

Анализ, полученных данных о λ_0 и K_d^2 в изученных растворителях, а также данных для воды, рассчитанных с применением модифицированного уравнения Робинсона-Стокса [6] (табл. 1) показал, что при увеличении содержания 2-пропанола в смеси наблюдается значительное уменьшение силы хлорида лития. Величина pK хлорида лития, полученная по методу э. д. с. [5] в чистом 2-пропаноле, несколько меньше, чем из кондуктометрического метода и составляет 2,8 ед. pK . Это различие может быть связано с меньшей точностью метода э. д. с., обусловленной особенностью работы стеклянного электрода с литиевой функцией в растворах с моляльностью ниже 0,001 и, следовательно, с трудностью экстраполяции в области разбавленных растворов.

В табл. 2 приведены первичные данные (m , E) для расчета коэффициентов активности, значения E_{0i} и средних концентрационных коэффициентов активности хлорида лития.

Анализ констант диссоциации (табл. 1) позволяет сделать вывод, что в смесях 2-пропанола с водой с массовыми долями спирта 50 и 70 % экспериментальные значения $\gamma_{\pm LiCl}$ представляют произведение ионного коэффициента активности на степень диссоциации — $\gamma_{i.a.}$. Метод вариаций, использованный в чистом 2-пропаноле и позволивший рассчитать именно ионные коэффициенты активности, не дает возможности получить надежные результаты в средах с диэлектрическими проницаемостями выше 20. Кондуктометрические измерения позволили рассчитать γ_i для водно-спиртовых смесей только в области очень разбавленных растворов хлорида лития.

Нами [7] на основании измерений э. д. с. цепи

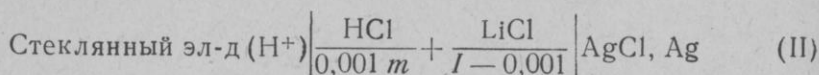


Таблица 1

Предельные электрические проводимости λ_0 , См·м²/моль, и величины pK хлорида лития в системе вода — 2-пропанол при 25 °С

Массовая доля, 2-пропанола %	0	30	50	70	90	100
λ_0	115,0	44,6	33,4	26,9	26,7	17,2
pK	—1,49	0,1	1,12	1,64	2,73	3,14

были определены средние коэффициенты активности хлороводорода в растворах HCl с постоянной концентрацией (0,001 моль/кг) с добавками хлорида лития в интервале ионных сил 0,001 — 3 моль/кг. Результаты данной работы позволили сравнить $\gamma_{\pm HCl}$ на фоне хлорида лития с коэффициентами активности LiCl.

Значения э. д. с. (E, В), стандартных э. д. с. (E_{0i} , В) цепи (I) и средних концентрационных коэффициентов активности LiCl в смесях 2-пропанола с водой

Массовая доля 2-пропанола, %												
30			50			70			100			
<i>m</i>	$-E$	$-\lg \gamma_{\pm}$	<i>m</i>	$-E$	$-\lg \gamma_{\pm}$	<i>m</i>	$-E$	$-\lg \gamma_{\pm}$	<i>m</i>	<i>ma</i>	$-E$	$-\lg \gamma_{\pm}$
0,0043	-0,1038	0,046	0,0032	-0,0704	0,029	0,0038	-0,0090 ¹	0,118	0,0037	0,0023	0,2713	0,168 ¹
0,0069	-0,0813	0,056	0,0063	-0,0445	0,104	0,0072	0,0154 ¹	0,196	0,0046	0,0027	0,2782	0,194
0,0292	-0,0129	0,102	0,0088	-0,0284	0,113	0,0116	0,0364	0,223	0,0057	0,0033	0,2848	0,221
0,0599	0,0241	0,100	0,0296	0,0258	0,180	0,0186	0,0586	0,240	0,0074	0,0041	0,2927	0,251 ¹
0,0799	0,0377	0,111 ¹	0,0610	0,0581	0,220	0,0288	0,0757	0,285	0,0100	0,0053	0,3016	0,284
0,1002	0,0472	0,124	0,0827	0,0711	0,242	0,0589	0,1053	0,345	0,0190	0,0090	0,3211	0,346 ¹
0,6031	0,1339	0,173 ₇	0,0928	0,0762	0,249	0,0820	0,1183 ¹	0,378	0,0301	0,0124	0,3357	0,361 ¹
1,0030	0,1613	0,173 ₇	0,4984	0,1537	0,322	0,1005	0,1270 ¹	0,393	0,0624	0,0312	0,3501	0,642
1,4726	0,1865	0,115 ¹	0,9714	0,1898	0,306	0,5008	0,1986 ¹	0,484	0,0972	0,0555	0,3576	0,828 ¹
1,9951	0,2082	0,063 ₃	1,5026	0,2196	0,243	0,9766	0,2407 ¹	0,417	0,5097	0,2338	0,4060	1,023 ¹
—	—	— ¹	1,9938	0,2411	0,184	1,4611	0,2703	0,341	1,0008	0,3893	0,4264	1,092 ¹
—	—	— ¹	2,4960	0,2614	0,109	—	— ¹	—	1,4720	0,6745	0,4332	1,187

$$E_{0i} = -0,1802$$

$$E_{0i} = -0,2274$$

$$E_{0i} = -0,2911$$

$$E_{0i} = -0,6035$$

На рис. 2 даны зависимости $\lg \gamma_{\pm \text{HCl}}$ на фоне хлорида лития и $\lg \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ от $\sqrt{I}$ для смесей с массовыми долями 2-пропанола 30, 50 и 70 %. Для чистого спирта приведены зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от $\sqrt{m_{\text{LiCl}}}$.

Для всех систем принцип ионной силы выполняется лишь в области моляльностей до $\sim 0,01$ моль/кг, а далее наблюдается зна-

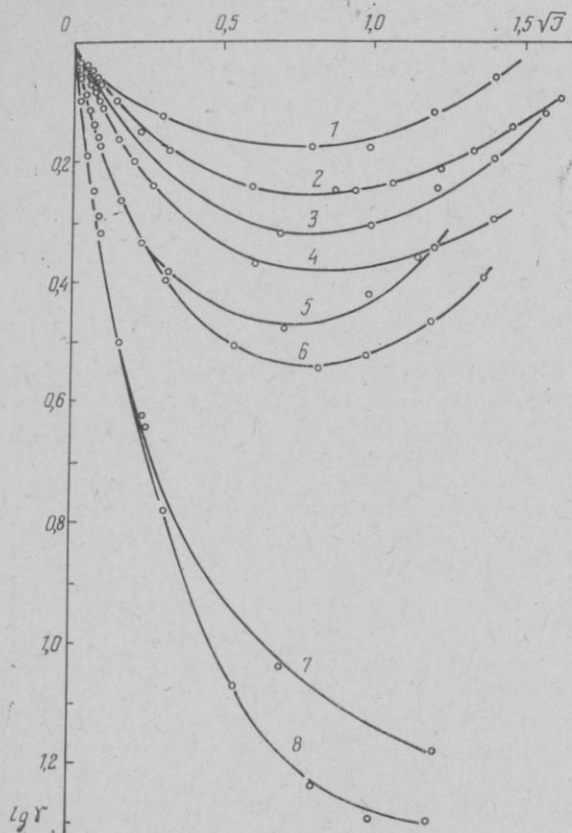


Рис. 2. Концентрационные зависимости $\lg \gamma_{\pm \text{HCl}}$ на фоне хлорида лития и $\lg \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ в смесях 2-пропанола с водой

(1, 3, 5, 7 — $\lg \gamma_{\pm \text{LiCl}}$; 2, 4, 6, 8 — $\lg \gamma_{\pm \text{HCl}}$ на фоне LiCl в смесях 2-пропанола с водой с мас. долями, % спирта 30, 50, 70 и чистом 2-пропаноле соответственно)

чительное различие коэффициентов активности HCl на фоне хлорида лития и $\gamma_{\pm \text{LiCl}}$, что обусловлено природой катионов и их взаимодействием с молекулами растворителя.

Список литературы: 1. Науменко В. А., Старченко А. В., Комарь Н. П. Оценка нейтральности солей типа XY//Монокристаллы и техника. 1972. Вып. 7. С. 160—163. 2. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, М., 1958. 518 с. 3. Горонов-

ский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. К., 1987. 830 с. 4. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., 1952. 628 с. 5. Александров В. В., Бережная Т. А., Осипенко Л. К. Стандартные э. д. с. цепи $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$ в смесях этанол — бензол и этанол—бензол—вода//Электрохимия. 1970. 6, № 10. С. 1462—1466. 6. Карапетян Ю. А., Эйчис В. Н. Расчет кондуктометрических параметров и электропроводности в широком интервале концентраций растворов электролитов//Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. Черновцы, 1988. Т. III. С. 233—234. 7. Коэффициенты активности хлористого водорода в системе изопропиловый спирт — вода/Е. Н. Кабакова, В. В. Александров, Т. А. Бережная, Т. В. Тисленко//Вестн. Харьк. ун-та. 1983. № 242: Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах. С. 3—6.

Поступила в редколлегию 03.03.88

УДК 541.13

Е. Ф. ИВАНОВА, д-р хим. наук,
Л. А. РОХАС, канд. хим. наук,
С. А. ШКЛЯЕВ

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ХЛОРАТА КАЛИЯ В МЕТАНОЛЕ

Для малорастворимого $I-I$ электролита KClO_3 произведение растворимости записывается

$$\text{ПР} = (s\gamma_{\pm})^2 = s_0^2, \quad (1)$$

где s и $\gamma_{\pm}$ — растворимость соли и ее средний ионный коэффициент активности в насыщенном растворе. Величину $s\gamma_{\pm} = s_0$ иногда называют растворимостью при нулевой ионной силе. Концентрацию насыщенного раствора малорастворимого электролита определяют экспериментально. Средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ обычно вычисляется на основании теоретических представлений, например, по предельному закону Дебая-Хюккеля [1]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\Gamma^{1/2}, \quad (2)$$

где A — теоретический коэффициент; Γ — ионная сила раствора. Однако предельный закон применим лишь в разбавленных растворах: для $I-I$ электролитов до $I_{\text{H}_2\text{O}}^0 < 0,03$ моль/кг растворителя и до $I < 0,03$ ($\epsilon/\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^3$)($d_{\text{H}_2\text{O}}/d$) в неводных растворителях. Здесь ϵ , d , $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$, $d_{\text{H}_2\text{O}}$ — диэлектрические проницаемости и плотности неводного растворителя и воды, соответственно. Использование второго приближения Дебая-Хюккеля и других приближений приводит к появлению в расчетных формулах параметра $\bar{a}$.

Представляет интерес определение ПР (или $s\gamma_{\pm} = s_0$) непосредственно из экспериментальных данных по влиянию на растворимость малорастворимого электролита ионной силы раствора,

создаваемой хорошо растворимым фоновым электролитом, не имеющих общих с малорастворимым электролитом ионов. Тогда где s' , $\gamma'_{\pm}$ — растворимость и средний ионный коэффициент активности в присутствии фонового электролита.

Преобразуем уравнение (3) к виду

$$\lg s' = \lg s_0 - \lg \gamma'_{\pm} \quad (4)$$

Член $\lg \gamma'_{\pm}$ является функцией ионной силы. При $I \rightarrow 0 \lg \gamma'_{\pm} \rightarrow 0$ и $\lg s' \rightarrow \lg s_0$.

Мы использовали данные о растворимости KClO_3 в метаноле и в метанольных растворах с заданной моляльностью m нитратов: лития ($m \leq 2,1$), натрия ($m \leq 0,25$) и аммония ($m \leq 1,56$) при температурах 15, 25, 35 и 45 °C [2]. С ростом ионной силы растворимость KClO_3 для всех трех фонов вначале возрастает. Дальнейшее влияние NaNO_3 на растворимость KClO_3 проследить не удалось вследствие ограниченной растворимости NaNO_3 (0,31 и 0,35 моль/кг CH_3OH при 15 и 45 °C). В случае LiNO_3 растворимость KClO_3 проходит через максимум в области $m = 0,15 \div 0,2$ моль/кг CH_3OH и далее слабо уменьшается с ростом m . В присутствии же NH_4NO_3 растворимость KClO_3 , начиная с $m > 0,1$, почти не изменяется с ростом m .

Порядок величины растворимости KClO_3 10^{-3} моль/кг растворителя, что совпадает с границей применимости предельного закона Дебая-Хюккеля. Поэтому на зависимостях $\lg s' = f(I^{1/2})$ не удастся наблюдать линейный участок в области малых значений $I = s + m$. Мы использовали аппроксимацию $\lg s'$ первыми членами степенного ряда по $I^{1/2}$

$$\lg s' = \lg s_0 + A I^{1/2} + A_1 I + A_2 I^{3/2}, \quad (5)$$

где A — теоретический коэффициент предельного закона Дебая (3), A_1 и A_2 — эмпирические коэффициенты. Эти коэффициенты, вычисленные по методу наименьших квадратов, представлены в табл. 1.

Уравнение (5) количественно описывает восходящую ветвь зависимости $\lg s' = f(I^{1/2})$ при малых I для всех трех нитратов, для NaNO_3 вплоть до его насыщенных растворов. Точность аппроксимирующей функции (5) в этой области невелика, поскольку в эксперименте не могла быть представлена область малых $I < s$. Первая точка, соответствующая $m = 0$, стоит сравнительно далеко от точки s_0 на ординате, так как $s^{1/2} = I^{1/2} < s$, и поэтому точность экстраполированной величины s_0 невелика. При этом в разбавленных растворах вклад члена $A_1 I$ более существенен, чем члена $A_2 I^{3/2}$. Действительно, на зависимости $Y \equiv \lg s' - A I^{1/2} = f(I)$ наблюдается линейный участок (при $I \leq 0,4$). Используя разложение второго приближения Дебая для коэффициента активности

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} \approx - A I^{1/2} + B a I \quad (6)$$

Таблица 1

Параметры уравнения (5), значения a°

$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg s_0 \pm \varepsilon$	A	A_1	A_2	$m, \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$	$a \cdot 10^8, \text{ см}$
---------------------	----------------------------	-----	-------	-------	--	----------------------------

 $\text{KClO}_3\text{—LiNO}_3\text{—CH}_3\text{OH}$

1						
15	$2,36 \pm 0,11$	1,6292	-1,50	0,02	0,12	1,84
25	$2,153 \pm 0,095$	1,6851	-2,20	0,77	0,12	1,87
35	$2,118 \pm 0,062$	1,7473	-1,80	0,49	0,12	1,90
45	$2,048 \pm 0,075$	1,8147	-1,71	0,41	0,12	1,95

 $\text{KClO}_3\text{—NaNO}_3\text{—CH}_3\text{OH}$

15	$2,31 \pm 0,11$	1,6292	-0,81	-0,80	0,30	1,75
25	$2,187 \pm 0,093$	1,6851	-1,14	-0,47	0,32	1,85
35	$2,102 \pm 0,061$	1,7473	-1,93	+1,19	0,35	1,55
45	$2,050 \pm 0,073$	1,8147	-0,36	-2,06	0,39	1,38

 $\text{KClO}_3\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—CH}_3\text{OH}$

15	$2,39 \pm 0,11$	1,6292	-1,91	-2,44	0,08	1,6
25	$2,220 \pm 0,093$	1,6851	-1,28	0,22	0,12	1,50
35	$2,090 \pm 0,065$	1,7473	-1,72	0,52	0,09	1,68
45	$2,058 \pm 0,071$	1,8147	-0,44	-0,60	0,09	1,82

Таблица 2

Параметры уравнения $\lg s = a + b I^{1/2}$

$t, ^\circ\text{C}$	a	b	$-\lg s^+ \text{ в нас}$ р-ре MnO_3	$m, \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$
---------------------	-----	-----	---	--

 $\text{KClO}_3\text{—LiNO}_3\text{—CH}_3\text{OH}$

15	1,765	-0,28	2,597	$0,25 \div 8,70$
25	1,654	-0,24	2,356	$0,20 \div 8,95$
35	1,548	-0,19	2,113	$0,25 \div 9,30$
45	1,422	-0,18	1,991	$0,25 \div 9,70$

 $\text{KClO}_3\text{—NaNO}_3\text{—CH}_3\text{OH}$

15	—	—	1,798	—
25	—	—	1,683	—
35	—	—	1,494	—
45	—	—	1,353	—

 $\text{KClO}_3\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—CH}_3\text{OH}$

15	1,772	$-7,45 \cdot 10^{-4}$	1,733	$0,42 \div 2,15$
25	1,644	$-5,5 \cdot 10^{-3}$	1,652	$0,40 \div 2,50$
35	1,573	0,073	1,550	$0,40 \div 3,00$
45	1,495	0,019	1,426	$0,60 \div 3,3$

и приравняв угловой коэффициент линейного участка зависимости $Y=f(I)$ величине $0Ba$, мы получили параметр a (табл. 1). Численное значение a зависит от природы фоновой соли и температуры.

Для больших значений маляльности нитратов ($m \geq 0,25$ для $LiNO_3$ и $m \geq 0,4$ для NH_4NO_3) растворимость $KClO_3$ количественно описывается уравнением, известным как «правило корня квадратного из ионной силы» для многих свойств электролита в концентрированных растворах [3]:

$$\lg s' = a + bI^{1/2}, \quad (6)$$

где a и b — эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 2. Там же приведены значения растворимости $KClO_3$ в насыщенных растворах фоновых солей — нитратов.

Список литературы: 1. Льюис Г. Н., Рендал М. Химическая термодинамика. Л., 1976. 532 с. 2. Рохас Луис Альфредо. Политермическое изучение термодинамики растворения и сольватации некоторых нитратов в метиловом спирте: Дис... канд. хим. наук. Х., 1980. 156 с. 3. Вопросы физической химии растворов/Под ред. Г. И. Микулина. Л., 1968. 418 с.

Поступила в редколлегию 03.08.88

УДК 541.127.2 : 546.817.226

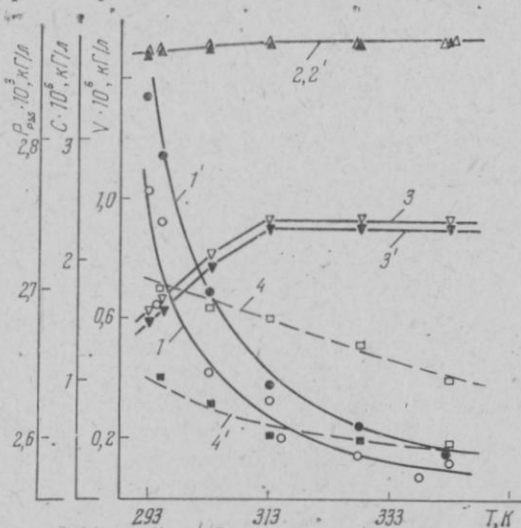
В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук, Н. С. ОПАЛЕВА, канд. хим. наук; Л. Ю. ВОРОНКО

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДА СВИНЦА НА СТЕКЛЕ И В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА

Сульфид свинца — полупроводник, имеет положительный температурный коэффициент электропроводности, при 4,2 К — типичный диэлектрик [1], и поэтому при решении вопросов формирования систем типа сверхпроводник-диэлектрик слои его можно использовать в качестве токопроводящих подслоев (ТПП) при электролитическом нанесении свинца на неорганические диэлектрики (стекло, кварц, ситалл, керамики) [2]. Между тем кинетика химического осаждения слоев сульфида свинца в зависимости от различных факторов до сих пор изучена недостаточно. Известно [3], что при одноразовом химическом осаждении из растворов образуются тонкие пленки PbS (0,1—0,2 мкм), имеющие высокое электрическое сопротивление (более 30 кОм/см), поэтому использование таких слоев в качестве ТПП при электроосаждении металлов (например Рв) затруднено. В этой связи представляло интерес изучить влияние факторов, способствующих значительному увеличению скорости химического осаждения сульфида свинца (V_{PbS}). Одним из них является температура, с увеличением которой, по данным [4], V_{PbS} в объеме раствора возрастает вследствие увели-

чения реакционной поверхности твердой фазы. Мы предполагаем, что повышение V_{PbS} с увеличением температуры раствора может быть связана также с увеличением скорости гидролитического разложения тиомочевина в щелочной среде до H_2S и H_2CN_2 . Поэтому в сообщении представлены результаты исследования скорости осаждения PbS на поверхности диэлектрика и в объеме раствора (по массе PbS и остаточной концентрации PbA_m^{2+mq}).

Исследования проводили на образцах-пробирках из стекла марки СТ-30, имеющих размеры: длина — 0,07—0,08 м; диаметр — 0,01 м. Сосуд-реактор выполнен из того же стекла. Предваритель-



Влияние температуры раствора (T) на: скорость одноразового осаждения слоя PbS (V) на неактивированной 1 и активированной $1'$ поверхности диэлектрика; скорости образования PbS (V) в объеме раствора ($2,2'$); количество образовавшегося PbS (P) в объеме раствора ($3,3'$); остаточные концентрации (C) PbA_m^{2+mq} -ионов в растворе после осаждения PbS ($4,4'$)

ное обезжиривание их включало промывку в концентрированном растворе Na_2CO_3 и кипячение в хромовой смеси в течение 30 мин. Неактивированные образцы после обезжиривания и промывки дистиллированной водой погружали в раствор химического осаждения следующего состава (моль/м³): $Pb(CH_3COO)_2$ —10, КОН—100, $(NH_2)_2CS$ —100 [3]. Стекло предварительно активировали по рекомендациям [5] в растворах $SnCl_2$ и $(NH_2)_2CS$. Температуру растворов при осаждении поддерживали с погрешностью $\pm 0,5$ К. Время однократного осаждения выбрано 30 мин. После каждого цикла осаждения образец с PbS-осадком промывали в дистиллированной воде, протирали ватным тампоном, смоченным этиловым спиртом, и высушивали на воздухе при 34—39 °C в течение

ние 60—90 мин (до постоянной массы). По результатам весовых измерений рассчитывали V_{PbS} . Концентрацию PbA_m^{2+mq} -ионов в растворах до и после осаждения PbS определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра «Сатурн» при длине волны 217 нм.

Из рисунка видно, что в интервале 20—70 °C с ростом температуры раствора резко снижается V_{PbS} на образцах независимо от предварительной подготовки диэлектрика (1, 1'). С увеличением температуры раствора сокращается индукционный период, в объеме раствора наблюдается интенсивное образование дисперсной фазы PbS .

Результаты расчетов скоростей образования высокодисперсного PbS -осадка в объеме раствора (2, 2') показывают тенденцию увеличения V_{PbS} в интервале 20—40 °C, а затем — постоянство и независимость от температуры. При этом нетрудно видеть, что эффект активирования контрольных образцов на величине V_{PbS} в объеме не выявляется (зависимости 2 и 2' сливаются).

Ввиду малой информативности ($V_{\text{PbS}}-T$)-зависимостей в растворе проанализированы зависимости (3, 3'). Расчеты кривых 3 и 3' выполнены при условии, что практически весь свинец из раствора (остаточная концентрация PbA_m^{2+mq} -частиц в растворе (4, 4') составляет 0,08—0,1 % исходной) переходит в труднорастворимое соединение — PbS . Анализ хода кривых 3 и 3' показывает, что независимо от того, какие используются виды обработки контрольных образцов, привес PbS на образцах сначала увеличивается, а затем в интервале 40—70 °C становится постоянным. Наличие площадки на ($P-T$)-зависимости связано с достижением условия, когда весь свинец из раствора переходит в PbS за время, существенно меньшее, чем фактическое время опыта (в силу значительного увеличения V_{PbS} в объеме при повышенных температурах). Результаты анализа кривых 3 и 3' полностью согласуются с высказанными нами выше и автором [4] представлениями.

Зависимости «остаточная концентрация — температура» (4, 4') также могут быть использованы для качественного описания особенностей кинетики образования PbS в объеме раствора. Наблюдается вполне объяснимое соотношение между V_{PbS} и C как от температуры раствора, так и от типа предварительной обработки диэлектрика. Как видно из рисунка, с увеличением температуры величина остаточной концентрации PbA_m^{2+mq} -ионов снижается. В случае активирования поверхности стекла концентрация свинец-содержащих ионов в растворе с увеличением температуры оказывается систематически ниже (4'), чем для неактивированной поверхности (4).

Экспериментально установленное нами снижение скорости осаждения сульфида свинца на границе раздела стекло-раствор с увеличением температуры, по-видимому, связано с резким снижением адсорбции на стекле PbS -частиц, либо компонент — $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, H_2CN_2 , H_2S , OH^- , $\text{Pb}(\text{OH})_m^{2+mq}$ химическое взаимодействие между которыми на межфазной границе приводит к образова-

нию пленки PbS. Однако это представление не укладывается в известную зависимость скорости адсорбции от температуры, описываемую уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса [6], из которого следует, что с увеличением температуры константа скорости адсорбции экспоненциально возрастает. По-видимому, в случае изученной нами системы это уравнение не может быть реализовано в силу специфики, состоящей в том, что адсорбентом является вещество с малоразвитой поверхностью (гладкое стекло), а адсорбтивами и адсорбатами — как компоненты раствора с различной адсорбируемостью и способностью проявлять эффекты конкурентной адсорбции, так и продукты взаимодействия этих компонент.

Результаты экспериментальных исследований температурной зависимости скорости химического осаждения сульфида свинца на гетерогенной (твердой) фазе — стекле и в объеме раствора позволяют выбрать эффективный температурный режим формирования на поверхности неорганических диэлектриков PbS-слоев, имеющих самое разнообразное функциональное назначение. Наиболее технологичным (наибольшее V_{PbS}) оказывается интервал рабочих температур растворов осаждения 20—40 °C.

Список литературы: 1. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М., 1975. 302 с. 2. Калугин В. Д., Опалева Н. С., Науменко Т. А. Кинетика превращений в подслоях из халькогенидов свинца при электролитическом свинцевании диэлектриков//Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии (10—14 окт. 1988 г.). Т. 1. Черновцы, 1988. С. 362. 3. Китаев Г. А., Фофанов Г. М., Лундин А. Б. Условия химического осаждения зеркальных пленок сульфида свинца//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. 3, № 3. С. 473. 4. Миролюбов В. Р. Об особенностях кинетики осаждения сульфида свинца из водных растворов//Физикохимия процессов на межфазных границах: Тр. вузов. Свердловск, 1976. С. 15. 5. Лундин А. Б., Булатов Н. К. Кинетика химического осаждения сульфида свинца на стекле//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. 30, № 2. С. 108. 6. Химическая энциклопедия: В 5 т.; Т. 1: А-Дарзана/Ред. кол.; И. Л. Кнулянец и др. М., 1988. С. 379.

Поступила в редколлегию 19.10.88.

УДК 621.794.4

В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук, Т. С. ЛУКАЩУК, канд. техн. наук,
Л. И. ЧЕКАНОВА, канд. хим. наук

ВЛИЯНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

При обработке алюминиевых сплавов по мере накопления алюмината натрия в щелочных растворах травильная активность их снижается. Заметно также ухудшается чистота протравленной поверхности. По мнению некоторых авторов, улучшение качественных показателей размерного травления может быть достигнуто за счет стабилизации алюминатного раствора. В работах [1, 2] пред-

лагается введение в раствор веществ типа хелатов, стабилизирующих комплексы алюминия и предотвращающих выпадение его в осадок. Известно, что нитрат-ионы ускоряют процесс растворения алюминиевых сплавов [3], а также оказывают благоприятное воздействие на качество поверхности травящихся сплавов [4].

В связи с этим возникла необходимость изучить влияние нитрат-ионов на кинетику растворения алюминиевых сплавов.

Для изучения влияния нитрат-ионов на процесс растворения алюминия и его сплавов (Д-16 и В-95) была разработана специальная установка. Исследования проводились в 100 мл раствора при температуре 80 °С, ячейка термостатировалась, время травления составляло 20 мин. Образцы изготавливались из пластин прямоугольной формы площадью 6 см², травились в концентрированном растворе щелочи, осветлялись в азотной кислоте и тщательно промывались дистиллированной водой. Такая подготовка электродов проводилась перед каждым опытом и позволила получать воспроизводимые результаты. Затем электрод подвешивался на алюминиевой проволочке таким образом, что он касался капилляра Луггина. В качестве электрода сравнения использовался окисно-ртутный электрод. Поляризационные кривые снимались с помощью потенциостата П-5827 М. В качестве записывающего устройства использовался двухкоординатный самопишущий потенциометр ПДП-4.

Исследования зависимости скорости растворения сплава от концентрации нитрата натрия в растворах с постоянным содержанием гидроксида натрия (40 и 240 г/л) показали, что введение нитрат-иона несколько увеличивает скорость растворения сплава в электролитах с массовой концентрацией 240 г/л NaOH. В растворах, содержащих 40 г/л NaOH, скорость растворения с увеличением массовой концентрации нитрата натрия монотонно убывает, что связано с пассивацией электрода.

Методом электротермографии изучены локальные температурные эффекты (ΔT) на границе сплав-раствор. Установлено, что растворение алюминиевых сплавов сопровождается экзотермическим эффектом. С увеличением концентрации NO_3^- -ионов в щелочном отработанном растворе ΔT возрастают, что свидетельствует о повышении скорости растворения сплава алюминия. Поэтому при разработке оптимальной технологии размерного травления алюминиевых сплавов необходим учет и контроль локальной температуры на границе сплав-раствор, где собственно происходит интересующий нас гетерогенный процесс.

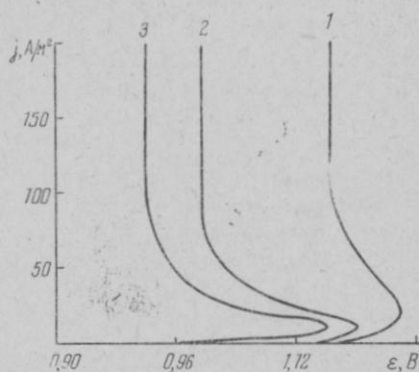
Экспериментально установлено, что объем выделившегося водорода при травлении алюминиевых сплавов значительно уменьшается, следовательно, идет процесс восстановления NO_3^- -ионов. В дальнейшем изучали зависимость количеств образующихся продуктов восстановления нитрата натрия от его концентрации. Установлено, что при малых концентрациях нитрата натрия количество нитрит-ионов практически не изменяется. При массовой концентрации выше 20 г/л увеличивается количество образовавшихся нитрит-ионов.

Количество образующегося аммиака в растворе с содержанием 240 г/л NaOH до концентрации NaNO_3 30 г/л растет, а затем начинает уменьшаться. Для раствора с концентрацией NaOH 40 г/л количество аммиака значительно меньше и практически не зависит от концентрации нитрата натрия.

Процесс электрохимического восстановления нитрат-иона (рисунок) характеризуется следующими особенностями. Как видно из рисунка на катодных поляризационных кривых в растворах с добавками NO_3^- иона (кривые 2, 3) можно выделить три участка, каждый из которых отвечает определенному процессу катодной деполаризации. Область невысоких плотностей тока соответствует электрохимическому восстановлению NO_3^- до NO_2^- . Для протекания этого процесса необходимо значительное количество ионов водорода, донорами которых в рассматриваемых системах являются молекулы воды.

Энергии разрыва связей водород-кислород, как известно, весьма значительны [5]. Этим можно объяснить торможение катодного процесса на первом участке. При плотности катодного тока 1 мА/см² на поляризационных кривых наблюдается перегиб, связанный с изменением кинетических закономерностей рассматриваемого процесса. Эта область связана с диффузионными ограничениями — доставкой NO_3^- -ионов из раствора в прикатодную зону. Эта диффузионная область простирается до потенциалов, при которых становится возможным процесс водородной деполаризации, что отмечалось значительным выделением газа с поверхности электрода и резким возрастанием тока.

По мере протекания процесса химического взаимодействия алюминия с гидроксидом натрия концентрация последнего в растворе убывает, а образующегося тетрагидроксоалюминатного комплекса — растет, в результате чего скорость травления алюминиевого сплава непрерывно снижается. Введение в такую систему нитрата натрия в количестве 15 г/л повышает скорость растворения сплава в 1,5 раза. При более высоких концентрациях NO_3^- -ионов скорость травления сплава уменьшается. Кроме того, поддержание концентрации NO_3^- -иона в интервале 10—25 г/л улучшает качество поверхности обрабатываемых сплавов.



Кривые катодной поляризации сплава Д-16, полученные в 1 М растворе гидроксида натрия в зависимости от концентрации нитрата натрия (кг/м³):

1 — 15; 2 — 30; 3 — 60

Список литературы: 1. Хонер Д. Использование глюконатов в растворах для очистки металлов//Обработка металлов. 1966. № 12. С. 99—103. 2. Сприн С. Очистка и травление алюминия//Обработка металлов. 1968. № 8. С. 66—71. 3. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Шурупова Е. В. Влияние NO_3^- и NO_2^- -ионов на растворение алюминия и его сплавов в растворах щелочи//Вестн. Харьк. ун-та. 1978. № 175. Вopr. физ. химии. С. 75—79. 4. Пат. № 1383383 (Великобритания). Травление алюминия, опубл. 12.02.75. 5. Справочник химика. Т. 1/Под ред. Б. П. Никольского. М.; — Л., 1971. С. 902.

Поступила в редколлегию 06.12.88.

УДК 532.77

А. И. КРУГЛЯК, канд. хим. наук, Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук, С. Л. ВОЛКОТРУБ, Н. Л. ВОЛКОТРУБ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНДИАМИНА

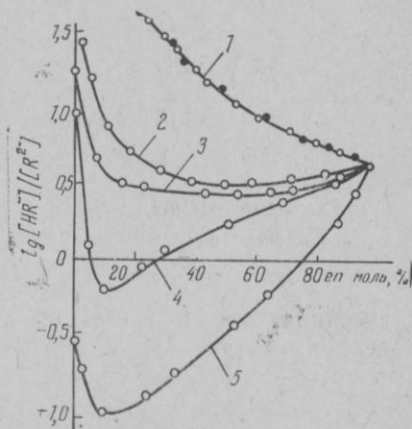
Функция кислотности двойных жидких смесей, одним из компонентов которых является вещество с явно выраженными кислотными или основными свойствами, как правило, изменяется монотонно с изменением состава смеси. Так ведут себя водные и неводные растворы как минеральных, так и органических кислот, водные растворы гидроксидов и спиртовые растворы алкоголятот щелочных металлов и др. [1—4]. Второй компонент независимо от его диэлектрических и других свойств прежде всего является разбавителем, ослабляющим кислотные (основные) свойства первого компонента. Поэтому неожиданным оказалось, что кислотность в системе этилендиамин (*en*) — метанол изменяется немонотонно. Дальнейшие исследования показали, что аналогичное явление наблюдается для систем диэтиламин — метанол, *en* — вода, *en* — этиленгликоль. Но для растворов *en* в апротонных растворителях (ацетонитриле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде) функции кислотности изменяются монотонно.

Выводы относительно кислотности смесей сделаны на основании измерений с фталениновыми и сульфоталениновыми индикаторами, главным образом — с тимоловым синим. Понижение интенсивности полосы моноаниона HIn^- (390—420 нм) сопровождалось повышением интенсивности полосы дианиона In^{2-} (590—620 нм) (ионизация группы OH). Вследствие сольватохромных эффектов длины волн максимумов поглощения $\lambda_{\text{макс}}$, соответствующих полосам HIn^- и In^{2-} , не постоянны, а изобестическая точка несколько «размыта». Однако использование для расчетов индикаторного отношения (рисунок) результатов измерений в максимуме полосы In^{2-} в данной смеси обеспечивает коррекцию на боковой сдвиг. Значения ϵ (In^{2-}) в каждой из исследованных смесей измеряли в отдельных опытах с практически полным превращением красителей в щелочную форму под действием избытков щелочи, метилата натрия или гидроксида тетрабутиламмония. Форма HIn^- в области

$\lambda_{\text{макс}}$ (In^{2-}) не поглощает. В изученных системах скорее всего существуют не только свободные ионы HIn^- и In^{2-} , но и ионные ассоциаты и сольваты различного состава. Поэтому расчет и интерпретация значений функций кислотности H_2O требуют дополнительных обоснований. Однако вряд ли ионная ассоциация может быть причиной экстремального изменения основности (ионизирующей способности по отношению к выбранным индикатору) смесей аминов с гидроксилсодержащими растворителями. Ведь в системах *en* — ацетонитрил и *en* — ДМФА ионная ассоциация более вероятна. Для объяснения поведения двойных жидких систем нас интересовала не столько истинная кислотность, сколько различие в изменении кислотности систем амин — гидроксилсодержащие растворители и амин — апротонные растворители.

Для систем *en* — гидроксилсодержащие растворители и *en* — апротонные растворители различается характер изменений не только кислотно-основных, но и многих других свойств как функций состава. Эти свойства описывают волюмометрические, вискозиметрические, диэлектрические, рефрактометрические характеристики и давление пара. Для систем *en* — гидроксилсодержащие растворители характерны значительные отклонения физико-химических характеристик от аддитивности, в то время как для систем *en* — апротонные растворители определенные экспериментально характеристики практически совпадают с рассчитанными по аддитивной схеме [5].

Чтобы объяснить наблюдаемые явления, целесообразно рассмотреть способность компонентов вступать в электроно-донорно-акцепторные и другие межмолекулярные взаимодействия в изученных системах. Этилендиамин может выступать как донор электронов (за счет неподеленных электронов атомов азота) и как их акцептор (за счет образования Н-связей через протоны аминных групп). Однако акцепторные свойства *en* проявляются крайне слабо даже по отношению к сильным донорам [6]. Значение донорного числа DN_{SnCl_4} для *en* оценено равным 50 ± 3 , причем установлено, что наиболее заметно донорные свойства проявляются в системах с гидроксилсодержащими компонентами [6]. В системах же *en* — ДМСО, ДМФА и CH_3CN донорно-акцепторное взаимодействие сведено к минимуму, так как эти системы состоят из



Зависимость индикаторного отношения от состава систем:

- 1) *en* — ацетонитрил (○) и *en* — диметилформамид (●); 2) *en* — диметилсульфоксид; 3) *en* — этанол; 4) *en* — метанол; 5) *en* — этиленгликоль

двух электронодонорных веществ, хотя и различной донорной способностью [7]. На первый план в этих системах выступают другие типы взаимодействий, в частности, диполь-дипольное; особенно если принять во внимание высокие дипольные моменты компонентов.

В системах спирт — индикатор — амин обмен протоном между алкоholesом, амином и In^{2+} не объясняет аномальный ход основности. Объяснение аномалии основности повышением диэлектрической проницаемости опровергается хотя бы данными для системы $\text{en} - \text{CH}_3\text{CN}$. Видимо, обсуждаемым эффект должен быть объяснен образованием нового соединения с индивидуальными, отличными от свойств исходных компонентов, кислотно-основными свойствами.

В том случае, когда в качестве второго компонента выступает вода, происходит протонизация en [8, 9]; частичная диссоциация образовавшихся комплексов приводит к появлению в системе дополнительного количества гидроксильных ионов, что обуславливает увеличение основности смесей en — вода по сравнению с чистым en . Уже первые добавки en к воде повышают основность до уровня, который невозможно оценить при помощи использованных индикаторов. Это согласуется с данными, полученными при использовании карбазолов, нитроанилинов и нитробензола в качестве индикаторов [10]. Начиная с молярной доли en 50 % основность, оцененная по тимоловому синему, понижается.

В системах $\text{en} - \text{ROH}$ возможно образование комплекса $[\text{enH}]^+\text{OR}^-$ (гораздо менее вероятно образование $[\text{enR}]^+\text{OH}^-$). В обоих случаях основность возрастает, причем в первом случае — в большей степени, так как основность определяется избыточной электронной плотностью на атоме кислорода, более высокой для OR^- , чем для OH^- (R более сильный донор электронов, чем H).

Наиболее глубокий минимум на зависимости $\lg([\text{HIn}^-]/[\text{In}^{2-}])$ от состава наблюдается для системы en — этиленгликоль, наименее глубокий — для системы en — этанол. Это согласуется с данными физико-химического анализа, из которых следует, что наиболее сильны межмолекулярные взаимодействия в системе en — этиленгликоль (видимо, из-за большего числа групп OH), а наименее сильны — в системе en — этанол [5]. Сходство систем en — этанол и en — ДМСО обусловлено, по-видимому, повышенной основностью ДМСО по сравнению с другими апротонными растворителями.

Таким образом, следует сделать вывод о корреляции между физико-химическими характеристиками и кислотно-основными свойствами жидких систем на основе этилендиамина, обусловленной доминирующей ролью различных типов межмолекулярных взаимодействий в системах en — гидроксилсодержащие растворители и en — апротонные растворители.

- Список литературы: 1. Arnett E. M., Douty C. F Solvent Effects in Organic Chemistry. II//J. Amer. Chem. Soc. 1964. 86. P. 409—412. 2. Cox R. A., Yates K. Acidity functions: an update//Can. J. Chem. 1983. 61, № 10. P. 2225—2243. 3. Медвецкая И. М., Андреева Л. Р., Винник М. И. Функция кислотности H_0 системы $H_2O - HCOOH$ при $25^\circ C$ //Журн. физ. химии. 1980. 54, № 9. С. 2304—2308. 4. Mörikofer A., Simon W., Heilbronner E. Zur Bestimmung der Hammett'schen Aciditäts — Funktion//Helv. Chim. Acta. 1959. 42. S. 1737—1749. 5. Кругляк А. И., Иванова Е. Ф. Сопоставительный физико-химический анализ двойных жидких систем на основе этилендиамина//Журн. общ. химии. 1986. 56, № 3. С. 523—526. 6. Цветков В. Г., Буслаева М. Н., Кругляк А. И. Термохимическое изучение электроно-донорно-акцепторной способности этилендиамина в растворах//Реакц. способность орган. соединений. 1980. 17, №2 (62). С. 129—136. 7. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971. 220 с. 8. Кругляк А. И., Буслаева М. Н., Кийко С. М., Иванова Е. Ф. Волюмометрическое исследование системы этилендиамин — вода//Журн. физ. химии. 1980. 54, № 4. С. 1049—1052. 9. Кругляк А. И., Буслаева М. Н., Кийко С. М., Иванова Е. Ф. Изучение межмолекулярного взаимодействия в системе этилендиамин — вода по данным вискозиметрического исследования//Журн. физ. химии. 1981. 55, № 10. С. 2678—2680. 10. Shaal R.//C. r. Acad. Sci. 1954. 238. P. 2156—2160.

Поступила в редколлегию 03.03.88.

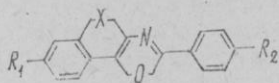
УДК 539.192

С. МОХАМАД, Ю. Н. БРУСИЛЬЦЕВ, О. А. ПОНОМАРЕВ, канд. хим. наук, Ю. Ф. Педаш, канд. хим. наук

АНАЛИЗ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТ [2, 1 d] ОКСАЗОЛА И 4Н-БЕНЗОПИРАНО [3, 4 d] ОКСАЗОЛ-4-ОНА

Соединения цепочечной структуры типа полифенилов или диарилноксазолов традиционно используются с качестве активных элементов жидкостных лазеров. Они обладают высоким коэффициентом преобразования лучистой энергии накачки в монохроматическое излучение диапазона 330—400 нм [1]. Это обстоятельство побуждает провести теоретический анализ электронных возбуждений родственных с ними соединений как естественный шаг в направлении поиска эффективно люминесцирующих и генерирующих веществ в ультрафиолетовой области спектра.

В качестве объектов исследования нами были выбраны молекулы с общей структурной формулой.



Поскольку длинноволновые возбуждения I—VIII обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, то нами использовано π -электронное приближение со стандартным набором полуэмпирических параметров, обычно применяемых в расчетах спектральных характеристик гетероароматических систем. Синглетные и триплетные возбужденные состояния вычислялись в схеме Тамма—Данкова [2], включавшей во всех случаях 50 однократно возбужденных конфигураций. Помимо стандартных характеристик (энергия (λ), поляризация, сила осциллятора (f)) вычислялись коллективность электронного возбуждения (κ) и числа переноса заряда ($l_A, l_{A \rightarrow B}$) [3, 4].

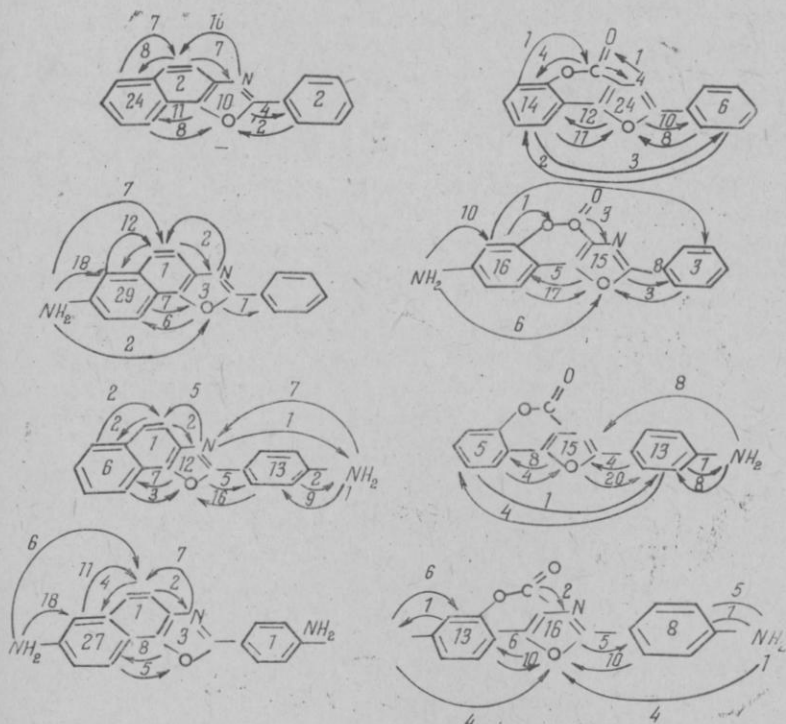
Согласно приведенной выше структурной формуле в исследуемых соединениях можно выделить следующие фрагменты: оксазольный цикл (O); фенильные радикалы в 5 и 2-м положениях оксазола соответственно (Φ_5 и Φ_2); мостиковую группу атомов ($X_1 - \text{CH}=\text{CH}-$ или $X_2 - -\text{O}-\text{CO}-$); аминогруппы (NH_2) в пара-положениях фенильных радикалов. Следует подчеркнуть, что подобное выделение электронных оболочек молекул I—IV является весьма условным из-за того, что X_1 не может считаться достаточно автономной группой атомов и оправдывается лишь удобством сопоставления рядов соединений I—IV и V—VIII.

Численные характеристики синглетных и триплетных термов даны в таблице. Наиболее характерные числа переноса заряда, отвечающие $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу, представлены на рисунке, где цифры у стрелок показывают вероятность переноса электрона между фрагментами при возбуждении, а цифры внутри фрагментов отвечают вероятности смещения электрона внутри этих фрагментов.

Представляло существенный интерес рассмотрение влияния химической структуры молекул I—VIII на систему их возбужденных состояний, а также оценка взаимодействия флуоресцентных (S_1) уровней с близкорасположенными к ним триплетными термами. Как следует из данных таблицы, длинноволновая часть спектра соединений I—IV принципиально отличается от таковой для соединений V—VIII. Если для молекул V—VIII первый электронный переход имеет значительную силу осциллятора, а следующие за ним коротковолновые возбуждения характеризуются на порядок меньшей интенсивностью, то у соединений I, II и IV, наоборот, интенсивность $S_0 \rightarrow S_2$ перехода больше, чем $S_0 \rightarrow S_1$. Соединение III в этом отношении напоминает VI—VIII. Интересно отметить, что волновая функция возбуждений с максимальной силой осциллятора имеет минимальную коллективность и может быть приближенно описана одной однократновозбужденной конфигурацией. Числа переноса заряда (см. рисунок) позволяют следующим образом интерпретировать наблюдаемую картину. Во всех соединениях при $S_0 \rightarrow S_1$ переходе электронная оболочка молекул претерпевает значительную перестройку, связанную с переносом электрона между отдельными фрагментами. Чем сильнее такой перенос и чем большую часть молекулы он охватывает, тем большим моментом перехода обладает данное возбуждение. Действительно, у молекул I, II и IV в перераспределении электронной

плотности при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ практически не участвует фенильный фрагмент Φ_2 . Волновая функция оказывается локализованной на ограниченном участке π -электронной оболочки молекулы и соответствующая интенсивность перехода здесь мала. В других молекулах напротив: возбуждение охватывает все структурные элементы и сила осциллятора при этом существенно возрастает.

Важно, что аминозамещение 2-фенильного фрагмента (соединения III—IV) не влияет на электронные свойства возбужденного



Числа переноса заряда при возбуждении в S_1 состоянии

состояния молекулы I, если в пара положении Φ_5 уже находится электронодонорный заместитель. Отсюда следует, что спектрально-люминесцентные свойства должны быть идентичными у молекул II и IV и претерпевать изменения при переходе от соединения I к II или III. В молекулах V—VIII мостиковая группа $-O-CO-$ практически не влияет на формирование S_1 состояния, и данные рисунка указывают на приближенную эквивалентность Φ_2 и Φ_5 . Это приводит к сходству спектрально-люминесцентных свойств VI и VII и напоминает спектроскопическую ситуацию в 2,5-дифенилоксазоле, где отмечено одинаковое влияние парааминозамещения в 2-фенильном и 5-фенильном фрагментах [5].

Молекула	$\lambda_s,$ эВ	f_S	x_S	λ_T эВ	x_T	$K_f \cdot 10^8$ c^{-1}	$\Delta E,$ эВ	Молекула	$\lambda_s,$ эВ	f_S	x_S	$\lambda_{T,}$ эВ	x_T	$K_2 \cdot 10^8$ c^{-1}	$\Delta E,$ эВ
I	3,96	0,26	1,68	2,85	1,68	1,77	0,21	V	4,07	1,10	1,11	3,02	1,53	7,83	0,18
	4,37	0,71	1,28	3,35	1,69		-0,10		4,43	0,06	2,22	3,57	3,47		-0,04
	4,59	0,45	1,87	3,75	2,54				4,62	0,00	2,04	3,89	2,65		-0,18
	4,63	0,19	2,54	4,06	2,13				4,99	0,07	1,36	4,11	1,68		
II	3,53	0,11	1,40	2,50	1,27	0,59	0,19	VI	3,73	1,17	1,13	2,50	1,23	7,02	0,37
	3,87	1,01	1,11	3,03	1,38	1,90			4,01	0,20	1,47	3,15	1,71		-0,18
	4,50	0,29	1,60	3,26	2,81				4,59	0,00	2,16	3,36	1,03		
	4,61	0,01	2,09	3,34	2,55				4,66	0,04	1,69	3,91	2,80		
III				4,14	3,07			VII	3,74	1,35	1,12	2,54	1,16	8,19	0,32
	3,80	1,15	1,23	2,55	1,11	7,20	0,38		4,08	0,07	1,39	3,19	1,68		-0,19
	4,06	0,20	2,18	3,05	1,51		0,00		4,35	0,02	2,04	3,42	1,01		
	4,08	0,08	1,43	3,42	1,01		-0,13		4,72	0,03	2,03	3,93	2,36		
IV				3,93	1,94			VIII							
	3,52	0,16	1,40	2,50	1,84	0,81	0,21		3,65	1,56	1,22	2,50	1,98	9,01	0,13
	3,79	1,52	1,25	2,60	1,67				3,98	0,18	1,63	2,64	1,97		80,0
	4,08	0,06	1,36	3,12	1,13		0,00		4,08	0,06	1,36	3,37	1,03		-0,45
	4,38	0,11	2,41	3,31	1,47				4,44	0,01	2,11	3,52	1,02		
				3,52	1,01		-0,34					3,57	1,88		
				3,86	1,84							4,10	1,14		

Известно, что основными каналами распада флуоресцентного терма в фотостабильных молекулах является радиационный распад (с константой K_r) и интеркомбинационная конверсия в триплет [6, 7]. Скорость последний (K_{ST}) экспоненциально зависит от энергетической щели ($\Delta E = \lambda_S - \lambda_T$) между S_1 состоянием и ближайшим к нему триплетным уровнем, лежащим ниже по энергии. Так как трудно надеяться на высокую степень точности вычисления такой разностной характеристики, как ΔE , то в таблице приведены несколько значений, причем цифры со знаком «—» отвечают выше лежащим триплетным термам. Взаимная конкуренция K_r и K_{ST} в основном и определяет важную фотофизическую константу вещества — квантовый выход флуоресценции (ϕ). Конкретные значения (см. таблицу) K_r и ΔE показывают, что в I, II, VI, VII потери электронной энергии возбуждения в канале интерконверсии будут весьма малы. Для других молекул окончательно решить вопрос о величине K_{ST} можно только с привлечением дополнительных экспериментальных данных. Отметим, что в молекулах I и II K_r на порядок меньше, чем в VI и VII и это может сказаться на величине ϕ . Поэтому наиболее перспективными с практической точки зрения оказываются соединения VI и VII, где следует ожидать высокий квантовый выход флуоресценции. В этих молекулах ближайшими по энергии к S_1 оказываются T_3 уровни, главный вклад в формирование которых вносят возбуждения Φ_2 и Φ_5 , а также перенос заряда с аминогрупп на фенильные фрагменты:

VI: $I_{\Phi_5} = 0,50$; $I_{\Phi_5} = 0,33$; VII: $I_{\Phi_2} = 0,60$; $I_{\Phi_2} = 0,32$.

Такая структура волновых функций T_3 состояний, с одной стороны, способствует малому перекрыванию S_1 и T_3 , что дополнительно уменьшает величину K_{ST} , а с другой — позволяет ожидать сильных сдвигов T_3 уровней в полярных растворителях, и как следствие, возможность сильной зависимости ϕ в VI и VII от природы растворителя.

Полученные в данной работе численные характеристики синглетной и триплетной серий термов производных нафт [2, 1 d] оксазола и бензпирано [3, 4 d] (4H)-4-он-оксазола могут быть использованы при интерпретации их спектрально-люминесцентных свойств, а также при построении моделей дезактивации флуоресцентных состояний.

Список литературы: 1. Maeda M. Laser Dyes. V. Y.; Acad. Press, 1984. P. 335. 2. Местечкин М. М. Метод матрицы плотности в теории молекул. К., 1977. С. 352. 3. Лузанов А. В. Структура электронного возбуждения молекул в квантовохимических моделях//Успехи химии. 1980. 49, № 11. С. 2086—2117. 4. Лузанов А. В., Уманский В. Э. Об определении степени коллективности электронных переходов в молекулах//Теорет. и эксперим. химия. 1977. 13, № 2. С. 217—220. 5. Галеева А. И., Майер Г. В., Данилова В. И. Квантовохимическое исследование спектральных свойств 2,5-дифенилоксазола (РРО) и его замещенных//Деп. ВИНТИ, № 4670—81. 1981. С. 13. 6. Мак-Глинн С., Адзуми Т.//Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972. 448 с. 7. Майер Г. В., Данилова В. И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск, 1984. 218 с.

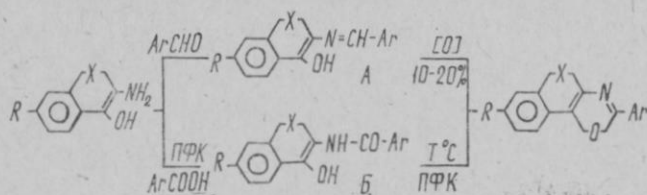
Поступила в редколлегию 14.11.88.

Ю. Н. БРУСИЛЬЦЕВ, В. Х. ГРИФ, канд. хим. наук,
В. Г. МИТИНА, канд. хим. наук

СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ 2,5-ДИФЕНИЛОКСАЗОЛА С ФИКСИРОВАННЫМ 5-АРИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

2,5-дифенилоксазол (РРО) и его производные — хорошо известные органические люминофоры, широко используемые в качестве активных лазерных сред, сцинтилляторов и оптических отбеливателей. С целью поиска новых люминофоров для ближней ультрафиолетовой и фиолетовой областей спектра синтезированы и исследованы производные РРО, у которых углеродный атом положения 4 оксазольного цикла зафиксирован с орто-положением 5-фенильного радикала мостиковой группой X. В качестве X выбраны виниленовая, азометиновая, амидная и сложноэфирная группировки, приводящие к получению конденсированных систем, содержащих одновременно оксазольный цикл и ядра нафталина, хинолина, карбостирила и кумарина.

Нами опробованы два альтернативных способа получения соединений с приконденсированным оксазольным циклом [1, 2]



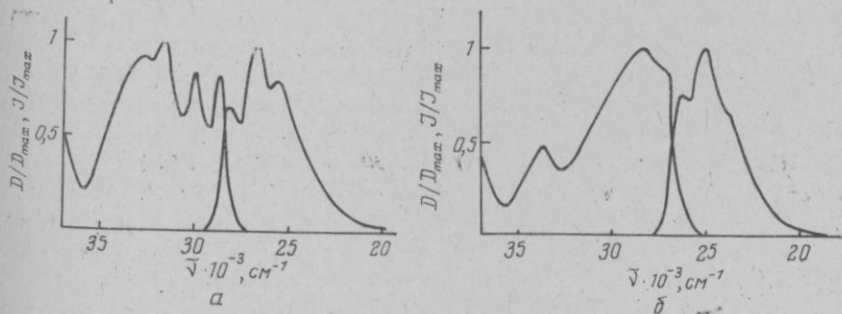
Недостатком способа А являются низкие выходы целевых продуктов, их сильная загрязненность смолообразными примесями и двухстадийность технологического процесса. Лучшие результаты дает метод Б, преимущества которого — одностадийность процесса (промежуточное выделение анилида не требуется), более высокие выходы продуктов реакции, простота выделения и очистки полученных соединений. Однако метод Б [2] имеет и недостатки. Во-первых, в реакцию вводят о-оксиаминопроизводное, легко подвергающееся окислительной деструкции и неустойчивое даже при непродолжительном хранении на воздухе. Во-вторых, в качестве второго компонента используют ароматические кислоты, сублимирующиеся в указанном интервале температур (170—180°C), что приводит к падению выхода целевых продуктов.

Нами оптимизированы условия проведения реакции по методу Б. Выход целевых продуктов значительно увеличился, особенно по сравнению с методом А. В частности, предложено вместо исходных оснований применять хлоргидраты о-оксиаминопроиз-

водных, длительное время сохраняющие устойчивость при хранении и не окисляющиеся в условиях первой стадии процесса. Отмечена целесообразность применения вместо ароматических кислот их хлорангидридов, эфиров или амидов, не сублимирующихся в условиях протекания реакции. Изменен также температурный режим: вначале реакцию проводят при температуре 70—100 °С до прекращения выделения хлороводорода, затем образовавшийся анилид в енольной форме подвергается циклодегидратации в температурном интервале 140—170 °С (в редких случаях приходится поднимать температуру до 180—190 °С). Таким образом, предложена единая методика синтеза конденсированных систем, содержащих оксазольный цикл, и получены соединения (таблица).

Состав и строение синтезированных веществ подтверждены элементарным анализом, ИК, ПМР и ЯМР C^{13} -спектроскопией. Все соединения очищали хроматографически с последующей перекристаллизацией из подходящего растворителя (чаще всего смесей диоксан-вода, хлороформ-гексан либо бутилацетата). Чистоту продуктов контролировали тонкослойной хроматографией на пластинках Silufol UV-254, с хлороформом в качестве элюента.

Как видно из приведенных в таблице данных, использование разработанной нами методики позволило в 2—2,5 раза увеличить выход продуктов реакции при синтезе 2-арилнафт [2, 1 d] оксазолов по сравнению с методом А. При этом наиболее высокие выходы продуктов реакции, как правило, наблюдаются в случае диметиламинофенил-, бифенилил- и α -нафтилпроизводных. Применение в качестве второй компоненты вместо хлорангидрида кислоты других ее производных ($Ar-COOC_2H_5$, $Ar-COONH_2$) и самих кислот снижает выход продукта реакции. При выделении из реакционной массы наиболее чистыми продуктами являются 2-арилхинолино [3, 4 d] оксазолы и 2-арил-5-метилхинолино [3, 4 d] оксазолы-4. Нам представляется, что предложенную модификацию этой реакции можно распространить и на получение других конденсированных систем, содержащих пятичленный азотсодержащий гетероцикл.



Спектры поглощения и флуоресценции соединений I(a) и VII(b) в толуоле

В отличие от РРО, электронный спектр поглощения которого в области 250—350 нм представляет одну слабо структурированную

ную полосу поглощения с полушириной порядка 5000 см^{-1} , в спектрах исследуемых соединений в указанном спектральном диапазоне наблюдается несколько достаточно разрешенных полос поглощения, колебательная структура которых формируется валентными колебаниями углеродного скелета, $\Delta\nu=1300\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ (рисунок, поз. а). Проявление колебательной структуры в данном случае обусловлено уменьшением вероятности свободного вращения фрагментов в молекуле РРО в результате жесткого фиксирования одного из бензольных колец мостиковой группировкой X.

Для кумариновых и карбостириловых аналогов ($X=\text{—O—CO—}$ и $X=\text{—NCH}_3\text{—CO—}$), у которых мостиковая группа является центром кросс-сопряжения, длинноволновые полосы поглощения однотипны с полосой базисной молекулы РРО и соответствуют электронным переходам, характеризующимся существенным переносом заряда с оксазольного фрагмента на 2-фенильный радикал. Введение диалкиламиногруппы в положение 7 указанных соединений не меняет природы первого электронного перехода [3].

Для нафталиновых и хинолиновых производных ($X=\text{—CH=CH—}$ и $X=\text{—N=CH—}$) — плоских сопряженных систем — природа длинноволновых полос поглощения отличается от таковой для молекулы РРО [4]. Эти конденсированные системы по характеру спектра следует рассматривать как замещенные нафталина и хинолина. Длинноволновые полосы в их спектрах поглощения относятся к электронным переходам зарядовопереносного типа (перенос заряда с нафталинового или хинолинового фрагментов на 2-фенильный радикал).

Как видно из данных таблицы, заместители, обладающие слабым и средним электронодонорным влиянием, мало изменяют максимумы поглощения и флуоресценции, однако квантовый выход при этом закономерно возрастает. Хлор со слабым электроноакцепторным действием за счет индукционного эффекта благоприятствует смещению электронной плотности на 2-фенильный радикал, что приводит к батохромному и батофлорному смещению полос поглощения и флуоресценции, а также повышению квантового выхода. Более значительно электронное влияние заместителей с развитой π -системой (4-бифенилил и α -нафтил), а также сильной электронодонорной диметиламиногруппы. Характер спектра поглощения при введении указанных заместителей существенно меняется: длинноволновая полоса (рисунок, поз. б) становится заметно более интенсивной и слабо структурированной. Это связано с изменением природы электронного перехода, обусловленного в спектрах этих производных значительным переносом заряда с 2-арильного фрагмента на оксазольный цикл [3].

Из сопоставления квантовых выходов флуоресценции РРО (соединение XXXII) и исследуемых соединений видно, что только нафталиновый аналог (соединение I) сравним по люминесцентным свойствам с РРО, а хинолиновый и кумариновый (соединения VIII и XV) — значительно уступают. Однако все производные, содержащие во втором положении оксазольного цикла в качестве

заместителей сильные электронодонорные группы или заместители с развитой π -системой, по своей излучательной способности не уступают соответствующим производным РРО (сравнить соединения XXXII—XXXV с V—VII, XII—XIV, XVI и XXIII—XXV). Наиболее эффективные люминофоры — соединения с диалкиламиногруппами в положении 7. Электронная природа заместителя в 2-фенильном кольце мало сказывается на эффективности свечения (см. соединения XVII — XVIII и XXVI—XXXI). Это дает основание считать, что перечисленные выше соединения найдут применение в качестве эффективных люминофоров для различных отраслей науки и техники.

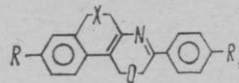
Экспериментальная часть. 3-нитро-4-оксихинолин, 3-нитро-4-оксикумарин и 1-метил-3-нитрозо-4-оксикарбостирил получали по методикам, предложенным в работах [5—7]. 7-диэтиламино-4-оксикумарин и 7-диметиламино-4-окси-1-метилкарбостирил получены по методикам, описанным в [8]. Нитрозирование последних в положение 3 проведено по аналогии с [7].

Хлоргидраты 1-окси-2-нафтиламина, 3-амино-4-оксихинолина, 3-амино-4-оксикумарина, 1-метил-3-амино-4-оксикарбостирила, 7-диэтиламино-4-окси-3-аминокумарина, 7-диметиламино-4-окси-3-аминокарбостирила. В водном растворе гидроксида натрия с массовой долей 10 % растворяли 0,1 моль соответствующего нитро(нитрозо)производного. При непрерывном перемешивании добавляли двухкратный избыток твердого дитионита натрия (0,4—0,6 моль с массовой долей основного вещества не менее 98,5 %), следя за тем, чтобы среда оставалась слабощелочной. К концу добавления восстановителя первоначальная глубокая окраска раствора исчезает. Раствор охлаждают до 0 °С и осторожно подкисляют концентрированной HCl до pH 2, при этом хлоргидрат о-оксиаминопроизводного осаждается в виде светложелтого осадка с легким кремовым оттенком. Осадок отфильтровывают, тщательно отжимают на фильтре, сушат в вакуум-эксикаторе. Полученные с выходом 60—70 % продукты плавятся выше 300 °С с разложением.

2-(n-R-фенил) нафт [2, 1 d] оксазолы, 2-(n-R-фенил) хинолино [3, 4 d] оксазолы, 2-(n-R-фенил) бензопирано [3, 4 d] оксазолы-4, 2-(n-R-фенил)-5-метил-хинолино [3, 4 d] оксазолы-4, 2-(n-R-фенил)-7-диэтиламинобензопирано [3, 4 d] оксазолы-4 и 2-(n-R-фенил)-5-метил-7-диметиломинохинолино- [3, 4 d] оксазолы-4. К смеси 0,01 моль хлоргидрата соответствующего оксиаминопроизводного и 0,01 моль хлорангидрида замещенной бензойной кислоты приливают полифосфорную кислоту, полученную из 30 г фосфорного ангидрида и 20 мл ортофосфорной кислоты с массовой долей 85 %. Смесь перемешивают при температуре 70—100 °С до прекращения выделения хлороводорода. Затем температуру медленно поднимают до 140—170 °С, при которой происходит енолизация и циклизация. Через 1,5—2 ч промежуточно образовавшийся анид полностью растворяется, раствор становится совершенно прозрачным, что говорит о завершении реакции. После охлаждения реакционную смесь разбавляют де-

Характеристики синтезированных соединений

Таблица



№	X	R ₁	R ₂	Выход, %	T _{пл} , °C	Найденно N, %	Формула	Вычислено N, %	λ _{полг} , нм	λ _{фл} , нм	φ, %
I	CH=CH—	H	H	35	90	5,65	C ₁₇ H ₁₁ NO	5,71	303, 315, 332, 349	386	42,6
II			CH ₃	39	140	5,42	C ₁₈ H ₁₃ NO	5,40	305, 318, 332, 49	384	43,0
III			OCH ₃	32	118	5,10	C ₁₈ H ₁₃ NO ₂	5,09	310, 319, 332, 349	385	45,3
IV			Cl	40	180	4,95	C ₁₇ H ₁₀ ClNO	5,00	305, 317, 337, 352	395	49,3
V			C ₆ H ₅	53	167	4,40	C ₂₃ H ₁₅ NO	4,36	311, 323, 345, 360	410	65,3
VI			*	55	180	4,71	C ₂₁ H ₁₃ NO	4,47	325, 368, 385	423	42,2
VII			N(CH ₃) ₂	60	213	9,70	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O	9,72	340, 352, 369	409	56,5
VIII	—N=CH—	H	H	61	167	11,40	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O	11,38	298, 307, 321, 336	369	6,3
IX			CH ₃	63	224	10,75	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O	10,77	300, 310, 322, 337	368	7,4
X			OCH ₃	52	189	10,12	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₂	10,14	310, 314, 323, 339	372	15,3
XI			Cl	55	222	9,97	C ₁₆ H ₉ ClN ₂ O	9,98	301, 311, 323, 339	374	19,2
XII			C ₆ H ₅	75	190	8,65	C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O	8,69	318, 328, 340	394	56,1
XIII			*	73	205	9,50	C ₂₀ H ₁₂ M ₂ O	9,46	335, 346, 365	418	54,2
XIV			N(CH ₃) ₂	68	220	14,51	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O	14,53	350, 362	408	56,1
XV	—O—CO—	H	H	52	194	5,31	C ₁₆ H ₉ NO ₃	5,32	299, 323, 339	378	2,3
XVI		H	N(CH ₃) ₂	50	271	9,17	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃	9,15	359, 375	431	58,7
XVII		N(C ₆ H ₅) ₂	H	43	181	8,36	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₃	8,38	333, 372, 386	426	62,4
XVIII		N(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅	50	272	6,84	C ₂₆ H ₂₂ N ₂ O ₃	6,83	340, 379, 394	449	64,4

№	X	R	R ₁	Выход, %	T _{пл} , °C	Найденно N, %	Формула	Вычислено N, %	λ _{погл} , нм	λ _{фл} , нм	φ, %
XIX			H	52	199	10,00	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₃	10,14	311 , 336, 353	390	22,6
XX			CH ₃	50	245	9,64	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	9,66	311 , 336, 353	390	24,1
XXI			OCH ₃	44	224	8,89	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃	8,86	313 , 340, 356	391	29,0
XXII	-NCH ₃ -CO	H	Cl	55	274	8,92	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	9,01	313 , 340, 356	396	26,5
XXIII			C ₆ H ₅	65	268	7,98	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	7,95	305, 340, 371 , 390	431	57,1
XXIV			*	60	280	8,61	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₃	8,59	340, 354 , 371	420	58,1
XXV			N(CH ₃) ₂	65	291	13,20	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂	13,16	330, 350 , 373	423	56,3
XXVI			H	37	255	13,20	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂	13,17	334, 369, 378	426	58,3
XXVII			CH ₃	33	265	12,60	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₂	12,61	333, 365, 378	422	59,8
XXVIII	-NCH ₃ -CO-	N(CH ₃) ₂	Cl	50	261	11,85	C ₁₉ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	11,88	340, 373, 383	438	60,9
XXIX			C ₆ H ₅	48	287	10,61	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₂	10,63	342, 376, 392	455	70,9
XXX			*	41	266	11,41	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂	11,38	349, 379, 405	467	68,4
XXXI			N(CH ₃) ₂	51	269	15,44	C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₂	15,47	341, 372, 391	430	63,9
XXXII			H						306 , 3 318	480	55,2
XXXIII	-	H	C ₆ H ₅						325	406	57,1
XXXI			*						336 , 346	418	62,6
XXXIV			N(CH ₂) ₂						347	400	59,0
XXXV											

* — вместо *n*-R-фенила в качестве заместителя — α-нафтил; в графе λ_{погл} подчеркнуты значения максимумов поглощения, имеющих самую высокую интенсивность; в графе λ_{фл} приведен максимум поглощения, вычисленный по методу моментов.

сятикратным количеством ледяной воды и осторожно добавляють раствор аммиака при температуре 0°C до pH 9. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой, сушат при 80°C. Полученные продукты очищают хроматографически на оксиде алюминия (II степень активности, элюент — хлороформ) с последующей перекристаллизацией из подходящего растворителя. Характеристики полученных продуктов приведены в таблице.

Спектры поглощения и флуоресценции измеряли в толуоле на спектрофотометре «Spesord M40» и на спектрофлуориметре «Hitachi», модель 850. Квантовые выходы флуоресценции определены по методике, приведенной в [9]. В качестве эталонов использованы бисульфат хинина в растворе серной кислоты с концентрацией 0,05 моль/л ($\phi = 0,546$) и 9, 10-дифенилантрацена в толуоле ($\phi = 0,62$).

Список литературы: 1. Пушкина Л. Н., Постовский И. Я. Синтез и свойства изомерных нафтоксазолов, замещенных в положении 2//Журн. общ. химии. 1964. 34, № 2. С. 424—430. 2. Merchant J. R., Shirali S. S. A Symple Method for the Synthesis of 5-methyloxazolo-[4,5c]quinoline-4(5H)ones//Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. 50, № 11. P. 3075. 3. Галеева А. И., Майер Г. В., Данилова В. И. Квантовохимическое исследование спектральных свойств 2,5-дифенилоксазола (ПРО) и его замещенных//Деп. ВИНТИ, № 4670—81. 1981. С. 13. 4. Брусильцев Ю. Н., Гриф В. Х., Пономарев О. А., Митина В. Г. Спектрально-люминесцентные свойства структурных аналогов 2,5-дифенилоксазола с фиксированным 5-фенильным фрагментом//Тез. конф. «Получение и исследование монокристаллов, сцинтилляционных материалов и особо чистых химических веществ». Х., 1988. С. 25. 5. Bachman G. B., Welton D. E. Quinoline Derivatives from 3-nitro-4-hydroxyquinoline//J. Amer. Chem. Soc. 1947. 69, № 2. P. 365—371. 6. Kloza J. Ueber die Nitrierung des 4-Oxycoumarins//Pharmazie. 1953. 8, № 3. S. 221—223. 7. Кост А. Н., Жукаускайте Л. Н., Станевичус А. П. О раскрытии пиридинового кольца у соединений оксихинолинового ряда//Химия гетероцикл. соединений. 1971. № 9. С. 1214—1217. 8. Kniezinger A., Wolfbeis O. S. Synthesis of fluorescent dyes. IX. New 4-hydroxy-coumarines, 4-hydroxy-2-quinolones, 2H, 5H-pyrano[3,2c]benzopyran-2,5-diones and 2H, 5H-pyrano[3,2c]quinoline-2,5-diones(I)//J. Heterocycl. Chem. 1980. 17, № 2. P. 225—229. 9. Дорошенко А. О., Пономарев О. А., Митина В. Г. Теоретический подход к проблеме поиска эффективных люминофоров в ряду изокарбостирила//Теорет. и эксперим. химия. 1988. 24, № 4. С. 474—479.

Поступила в редколлегию 09.12.88

УДК 547.814.1:542.953.2/5:543.422

В. К. ПОЛЯКОВ, д-р хим. наук,

А. П. ШКУМАТ, канд. хим. наук,

Р. Г. ШЕВЦОВА, канд. хим. наук,

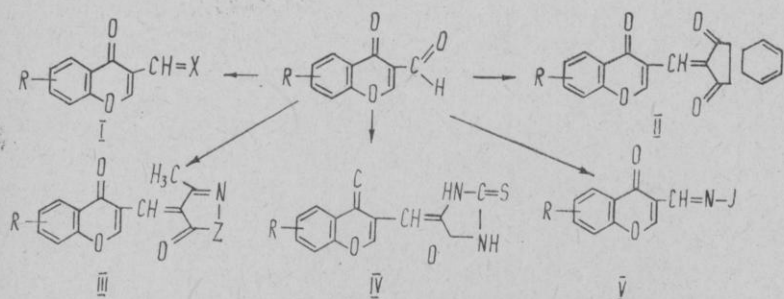
Н. Д. ТРУСЕВИЧ, канд. хим. наук

ХРОМОНСОДЕРЖАЩИЕ ОКСОСОЕДИНЕНИЯ И АЗОМЕТИНЫ

Успехи современной органической химии во многом обусловлены получением и использованием доступных блоков-синтонов, позволяющих конструировать сложные молекулы с заданной струк-

турой и свойствами. Хромонолиденный фрагмент является удобным синтоном ряда природных веществ и лекарственных препаратов. Биологически активные производные хромона используются при лечении кардиосклероза, стенокардии, хронической коронарной недостаточности, бронхиальной астмы, а производные хромон-3-альдегидов при лечении аллергических заболеваний [1—3].

С целью поиска биологически активных соединений были синтезированы разнообразные производные хромон-3-альдегида — конденсацией замещенных хромон-3-альдегида с уксусным альдегидом, малоновой кислотой, ацетофеноном [4], индандионом [5], 3-метилизооксазолоном, 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 [6] и тиогидантоином [5], а для получения производных, содержащих азометиновую группировку, конденсацией с гидроксиламином, 1-аминотриазолом-1, 3, 4, семикарбазидом [5] и тиосемикарбазидом по схеме:



где $X = \text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$ (а), $=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (б), $=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ (в); $Y = \text{OH}$ (а), $-\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}$ (б), $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ (в), $-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$ (г); $Z = \text{O}$ (а), $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (б), а R — серия электронодонорных и электроноакцепторных заместителей (например $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{HO}-$, CH_3- , $\text{Cl}-$, $\text{Br}-$, $\text{F}-$, $\text{CH}_3\text{COO}-$ и др.), находящихся в 6-, 7- или 8-м положениях бензольного кольца хромонового цикла.

Соединения ряда хромона, как известно, малоустойчивы в присутствии оснований. В этих условиях они легко претерпевают расщепление гетероцикла с образованием производных 1, 3, 5-трис(орто-оксисбензил)бензола, а в присутствии таких нуклеофилов, как аммиак, гидроксилламин, гидразин, фенилгидразин, анилин и др., протекает рециклизация, сопровождающаяся образованием новых гетероциклических систем — изооксазолов, пиразолов и т. д. В присутствии кислотных катализаторов хромоновый цикл устойчив, однако, в ряде случаев, целевые продукты получить не удалось.

Авторами были разработаны простые и высокоэффективные условия конденсации веществ в уксуснокислой среде (серия III), при добавлении к указанной среде каталитических количеств пиперидина (серии II, IV и Vб), пиридина (серия Iб), серной кислоты (серия Iв) или в диметилформамиде в присутствии ацетата пипе-

единия (серия Ia). В этих условиях течение реакции облегчается и значительно повышается выход продукта, что имеет большое значение для промышленного получения этих веществ.

Наличие хромонового фрагмента в синтезированных соединениях надежно доказывается с помощью современных спектральных методов — ПМР и ИК спектроскопии. В ПМР спектрах наблюдаются сигналы протонов хромонового фрагмента — H_2 8,85—9,00 м. д., H_5 7,90—8,25 м. д. и мультиплет H_6 , H_7 и H_8 7,00—8,00 м. д. В ИК-спектрах соединений I—V стабильно наблюдается полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы хромонового цикла в области $1650 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, что позволяет легко выделить две $\nu_{C=O}$ индандионового цикла (серия II: 1690 и 1730 см^{-1}), $\nu_{C=O}$ пиразолонового цикла (серия IIIб: 1680 см^{-1}), изооксазолонового цикла (серия IIIа: 1750 см^{-1}), акролеинового фрагмента (серия Ia: 1690 см^{-1}) и т. д.

Для соединений серии IV, V в и V г четко проявляются валентные колебания групп -NH- и -NH₂ в области $3200\text{—}3400 \text{ см}^{-1}$. Очень интересным оказалось выделение полосы колебаний азометиновой группы, накладывающейся на полосы $\nu_{C=C}$ ароматической части молекул. Привлекая литературные данные и модельные соединения (например, 3-метилпроизводные пиразолона-5 и изооксазолона-5) удалось высокоинтенсивные полосы выше 1620 см^{-1} отнести к поглощению $\nu_{C=N}$, а ниже 1610 см^{-1} к $\nu_{C=S}$.

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) полосы практически всех веществ широки, плохо разрешены и нехарактерные. Переходы $n \rightarrow \pi^*$ -типа в ЭСП исследуемых соединений не зафиксированы. Экспериментальные спектры и результаты расчета показывают наличие в большинстве случаев трех полос поглощения. Самая длинноволновая полоса, имеющая характер общемолекулярного $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, находится для хромонилакролеинов (серия Ia), например, в области 280—315 нм, для серии Ib — 390—400 нм, а для серии IIIб — 450 ± 10 нм. Более коротковолновая «хромоновая» полоса находится в области 290 ± 10 нм (для серии Ia—265—285 нм, для серии IIIа 280—300 нм, IIIб батохромно сдвинута до 340—370 нм).

Биологическая активность соединений I—V изучалась в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Исследование их влияния на микробные клетки показало повышенную активность фторзамещенных (например, 6-F замещенное серии IIIб подавляет рост стафилококка при концентрации 250 мкг/мл, а 7-F замещенное той же серии угнетает рост субтилиса и стафилококка при концентрации 60 мкг/мл).

*Экспериментальная часть**. Синтез веществ серии Ia: К раствору 0,1 моля замещенного хромон-3-альдегида в 0,5 л ДМФА, охлажденному до -2° , прибавляли 30 мл уксусного альдегида и в течение 2—3 мин 15 мл смеси вода-пиперидин-уксусная кислота

* Авторы выражают благодарность Н. В. Адониной, Ю. П. Бабичу, Н. В. Беляковой и Е. И. Коц за помощь в проведении ряда экспериментов.

(1:3:2,04). Смесь перемешивали при 1—3° 20 мин, добавляли 0,5 л 18 %-ной соляной кислоты, избыток уксусного альдегида удаляли на роторном испарителе, кипятили 30 мин и разбавляли 4 л воды.

Синтез веществ серий II, III, IV и Vб. Взаимодействие эквимольных количеств соответствующего хромон-3-альдегида, с одной стороны, индандиона, 3-метилизооксазолон, 1-фенил-3-метилпиразолон-5, тиогидантонна или 1-амино-1,3,4-триазола, с другой стороны, проводили в ледяной уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств пиперидина при кипячении смеси в течение 20—30 мин (II, IV и Vб) или без катализатора при комнатной температуре в течение 24 ч (III).

Синтез веществ серии Vв и Vг: эквимольные количества R-хромон-3-альдегида и солянокислого семикарбазида или тиосемикарбазида кипятили в 80 %-ном водном этаноле 15 мин.

Соединения серий Iб, Iв, Va получены по общепринятым методам.

Выпавшие осадки отфильтровывали, перекристаллизовывали, неописанные в литературе вещества проходили хроматографический контроль, элементный анализ и физико-химические исследования.

Список литературы: 1. Пат. США 3872108. Novel chromone derivatives and the production thereof/Ukyo Akira Nohara, Umetani Tomonobu, Miyata Yoshibumi, Sanno Yasushi//Реф. журн. Химия. 1976. N 3. О 137П. 2. Пат. Японии 50—675. Способ получения производных хромона/Нохара Акира, Умэтани Томонобу, Мэсэа Кибун, Мицуно Ясуси./Реф. журн. Химия. 1975. N 21. О 134П. 3. Пат. США 4116971. 3-(IH-Tetrazol-5-yl)chromones/M. Von Strandtmann, M. P. Cohen, S. Klutchko, Y. Shavell//С. А. 1979. 90, 72203z. 4. Поляков В. К., Воронкин В. М., Цукерман С. В. Хромонові аналоги халконів//Укр. хім. журн. 1976. 42, N 4. С. 385—387. 5. Поляков В. К., Шевцова Р. Г., Цукерман С. В. Конденсация хромон-3-альдегидов с соединениями, содержащими активную метиленовую или аминогруппу//Укр. хім. журн. 1981. 47, N 1. С. 85—87. 6. Синтез и спектрофотометрические характеристики замещенных 4-хромонилиден-пиразолонов-5/В. К. Поляков, Ю. П. Бабич, Р. Г. Шевцова и др./Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. 30, N 5. С. 42—45.

Поступила в редколлегию 18.12.88.

УДК 547.814.1:541

[В. К. ПОЛЯКОВ], д-р хим. наук,
А. П. ШКУМАТ, канд. хим. наук

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СТЕРЕОХИМИЯ β-(3-ХРОМОНИЛ)АКРОЛЕИНА

Проблема конформационного строения α, β-непредельных соединений давно занимает исследователей [1, 2]. β-(3-хромонил)акролеин, впервые синтезированный в 1983 году [3] и несколько позже нами встречным синтезом [4], представляет собой с точки зрения строения и молекулярной динамики весьма интересную

и ранее не исследованную систему, имеющую две неэквивалентные оси вращения фрагментов молекулы. Основываясь на данных литературы [1, 2], можно полагать, что сопряжение γ -пиронового цикла, $C=C$ и $C=O$ связей через две простые приводит к повышению энергетического барьера вращения указанных фрагментов молекулы относительно простых связей, росту двоевязности последних и, как следствие, увеличению вероятности нахождения

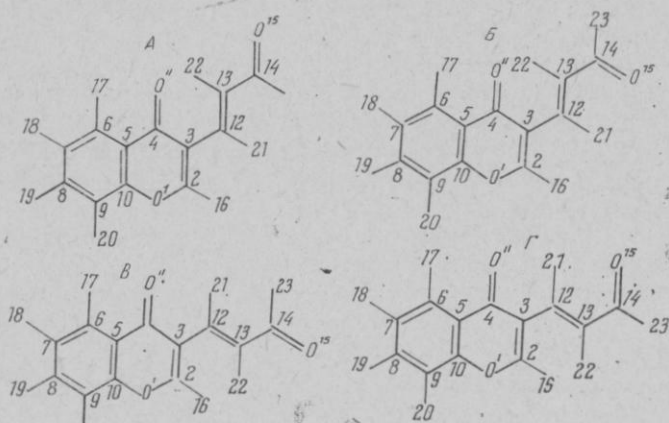


Рис. 1. Конформеры β -(3-хромонил)акролеина

β -(3-хромонил)акролеина в виде одного из возможных конформеров А—Г (рис. 1). Анализ структур А—Г показывает, что для конформационных переходов стерические факторы не играют существенной роли. Проведенные нами экспериментальные исследования ИК-, ПМР-спектров и дипольных моментов β -(3-хромо-

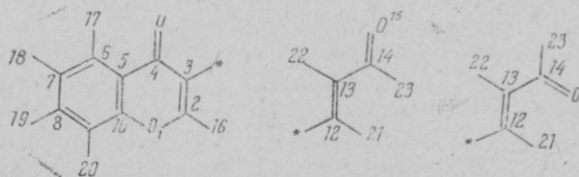


Рис. 2. Модельные соединения — хромон, s-транс и s-цис акролеин

нил)акролеина [4] позволили сделать вывод, что указанное соединение, по крайней мере в изученных растворителях (диметилсульфоксид- D_6 , трифторуксусная кислота и бензол), находится в виде Е-изомера с транс-расположением $C=O$ и $C=C$ связей пропеналевого (акроленового) фрагмента и $-C=C-$ связи γ -пиронового цикла. Таким образом, нахождение β -(3-хромонил)акролеина в указанной конформации может быть связано с различными внутримолекулярными электронными факторами, а также обусловлено влиянием среды.

Настоящая работа посвящена анализу результатов квантовохимических расчетов конформеров β -(3-хромонил)акролеина (рис. 1) и модельных структур — хромона, s-транс и s-цис акролеина (рис. 2). Расчет проводился с учетом всех валентных электронов по методу ППДП/2. Принятая геометрия конформеров А—Г основывалась на данных для соединений, содержащих хромоновый фрагмент, и известной геометрии акролеина [1, 2, 5—8]. В проведенном расчете приняты:

межатомные расстояния (в Å) — $r_{1-2}=1,370$; $r_{2-3}=1,320$; $r_{3-4}=1,480$; $r_{4-5}=1,440$; $r_{4-11}=1,220$; $r_{5-6}=1,401$; $r_{5-10}=1,400$; $r_{6-7}=1,372$; $r_{7-8}=1,367$; $r_{8-9}=1,388$; $r_{9-10}=1,399$; $r_{1-10}=1,370$; $r_{3-12}=1,480$; $r_{12-13}=1,360$; $r_{13-14}=1,460$; $r_{14-15}=1,210$; для всех связей С—Н принято значение $1,08$ Å;

углы, образованные атомами — $\angle 10-1-2=118^\circ$; $\angle 1-2-3=126^\circ$; $\angle 2-3-4=119^\circ$; $\angle 3-4-5=116^\circ$; $\angle 4-5-10=120^\circ$; $\angle 5-10-1=126^\circ$; $\angle 6-5-10=121^\circ$; $\angle 5-6-7=120,5^\circ$; $\angle 6-7-8=119,4^\circ$; $\angle 7-8-9=120,9^\circ$; $\angle 8-9-10=121,1^\circ$; $\angle 9-10-5=117,1^\circ$; $\angle 3-12-13=123^\circ$; $\angle 12-13-14=123^\circ$; $\angle 5-4-11=122^\circ$; $\angle 1-2-16=118^\circ$; $\angle 3-12-21=\angle 12-13-22=\angle 13-14-23=119^\circ$; $\angle 7-6-17=\angle 8-7-18=\angle 9-8-19=\angle 10-9-20=\angle 4-3-12=120^\circ$.

Выполненный нами расчет указывает на сильное альтернирование зарядов на атомах кислорода и углерода, составляющих остов γ -пиринового цикла и пропеналевого фрагмента, причем на последнем еще в большей степени, чем, например, на акролеине (табл. 1). Наибольший дефицит электронной плотности, как видно из табл. 1, имеется на атомах углерода карбонильных групп и в α -положениях пиринового цикла. Отрицательный заряд локализован в значительной степени на АО атомов кислорода хромонового фрагмента. В целом, несмотря на то, что С=О группа γ -пиринового цикла является более полярной, пропеналевый фрагмент выступает в качестве электроноакцепторной группировки, так как по сравнению с акролеином суммарная заселенность на соответствующих атомах пропеналевого фрагмента несколько увеличилась ($\Delta q(A)=-0,007 e$, $\Delta q(B)=-0,008 e$, $\Delta q(V)=-0,011 e$ и $\Delta q(G)=-0,012 e$). Сравнение зарядов на атомах (табл. 1) и порядков связей (табл. 2) конформеров с соответствующими для модельных соединений показывает, что в целом хромоновый и пропеналевый фрагменты в составе β -(3-хромонил)акролеина сохраняют свое электронное строение. Следует также отметить, что заряды на атомах и порядки связей при переходе от одного конформера к другому практически не изменяются.

В предыдущей работе [4] на основании данных ПМР спектров было показано, что α -протон пропеналевого фрагмента находится в поле влияния карбонильной группы γ -пиринового цикла, что возможно только для конформеров А и Б. Для выбранной нами геометрии конформеров А и Б β -(3-хромонил)акролеина расстояния между центрами указанных атомов кислорода и водорода рав-

Таблица 1

Общие заряды на атомах конформеров и модельных соединений

Но- мер атома <i>i</i>	$q_i \cdot 10^3$					Акролеин	
	А	Б	В	Г	Хромон	s-транс	s-цис
1	-192	-192	-191	-192	-194	—	—
2	183	184	184	184	183	—	—
3	-94	-95	-94	-95	-190	—	—
4	262	263	259	259	266	—	—
5	-71	-71	-70	-70	-69	—	—
6	42	42	41	41	40	—	—
7	-11	-11	-11	-11	-12	—	—
8	40	40	40	40	39	—	—
9	-44	-44	-43	-43	-45	—	—
10	182	182	181	181	182	—	—
11	-292	-294	-292	-290	-297	—	—
12	58	66	64	71	—	4	14
13	-81	-81	-81	-81	—	-33	-32
14	242	245	243	247	—	222	225
15	-238	-245	-240	-241	—	-233	-236
16	0	2	6	5	-4	—	—
17	10	9	9	10	8	—	—
18	-1	-1	-1	-1	-3	—	—
19	-2	-2	-2	-2	-4	—	—
20	9	10	10	9	8	—	—
21	-8	2	13	22	—	19	28
22	53	41	18	6	—	31	16
23	-49	-49	-44	-49	—	-27	-28
*	—	—	—	—	31	15	14

но 1,9 А. Принимая во внимание, что на рассматриваемых атомах имеются разноименные заряды ($q(0) = -0,293 \pm 0,001 e$; $q(n) = 0,047 \pm 0,006 e$), выявленный при ПМР исследованиях факт можно объяснить физическими взаимодействиями. Расчет же указывает на отличающуюся от нулевого значения величину электронной заселенности связи $= O \dots H - (p_{11-12} = 0,009)$, что, вероятно, можно связать с образованием очень слабой водородной связи. Указанное слабое взаимодействие кислорода эндоциклической карбонильной группы и α -протона пропеналевого фрагмента должно затруднять вращение молекулы β -(3-хромонил)акролеина вокруг связи $C(3) - C(12)$, увеличивая время релаксации и, таким образом, стабилизировать конформеры А и Б. β -протон также может находиться в области пространственного влияния карбонильной группы хромонового фрагмента (конформеры В и Г, для выбранной геометрии $R = 2,59 \text{ \AA}$, однако исследования ПМР [4] не подтверждают наличие указанных конформеров, а проведенный расчет показывает, что электронная заселенность между кислородом карбонильной группы хромонового фрагмента и β -протоном в этих конформациях практически отсутствует ($p_{11-21} = 0,001$).

Таблица 2

Порядок связи для конформеров β -(3-хромонил)-акролеина и модельных соединений

Номера атомов, образующих связь $i-j$	P_{ij}					Акролеин	
	А	Б	В	Г	Хромон	s-транс	s-цис
1-2	0,631	0,631	0,632	0,632	0,629	—	—
1-10	0,592	0,592	0,592	0,592	0,593	—	—
2-3	1,092	1,092	1,093	1,093	1,114	—	—
2-16	0,682	0,682	0,681	0,681	0,681	—	—
3-4	0,769	0,770	0,769	0,769	0,781	—	—
3-12	0,786	0,786	0,785	0,785	0,678*	0,685*	0,685*
4-5	0,811	0,811	0,810	0,810	0,809	—	—
4-11	0,901	0,901	0,902	0,902	0,900	—	—
5-6	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	—	—
5-10	0,931	0,931	0,931	0,931	0,931	—	—
6-7	0,981	0,981	0,981	0,981	0,981	—	—
6-17	0,682	0,682	0,682	0,682	0,682	—	—
7-8	0,977	0,977	0,977	0,977	0,977	—	—
7-18	0,680	0,680	0,680	0,680	0,680	—	—
8-9	0,965	0,965	0,965	0,965	0,965	—	—
8-19	0,679	0,679	0,679	0,679	0,679	—	—
9-10	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945	—	—
9-20	0,679	0,679	0,679	0,679	0,679	—	—
12-13	1,060	1,059	1,059	1,059	—	1,084	1,084
12-21	0,681	0,681	0,682	0,682	—	0,690	0,690
13-14	0,819	0,820	0,820	0,821	—	0,817	0,819
13-22	0,680	0,681	0,680	0,681	—	0,681	0,681
14-15	0,934	0,933	0,934	0,934	—	0,874	0,874
14-23	0,679	0,679	0,680	0,680	—	0,685	0,685
11-21	0,000	0,000	0,001	0,001	—	—	—
11-22	0,009	0,009	0,000	0,000	—	—	—

Данные ПМР исследования не позволяют сделать выбор между структурами А и Б, но на этот вопрос дают однозначный ответ диэлькометрические измерения. Конформеры А—Г, согласно приведенному ППДП/2 расчету, должны иметь значительно различающиеся дипольные моменты (5,77 Д, 4,26 Д, 4,23 Д и 5,21 Д). Экспериментально установлено — 6,02 Д (в бензоле) [4] и 6,34 Д (в диоксане). Такое значение электрического момента β -(3-хромо-

нил) акролеина в указанных малополярных растворителях может быть только для конформеров А и Г, для которых моменты диполей $C=O$ -групп γ -пиронового и пропеналевого фрагментов, в основном определяющих модуль и направление дипольного момента всей молекулы, направлены параллельно. Таким образом, согласно спектральным и дилкометрическим исследованиям, конформационное равновесие существенно смещено в сторону конформера А.

Рассмотрим результаты проведенных расчетов и оценим барьеры вращения $C=O$ -группы. Известно, что для бензальдегида он равен 19,5 кДж/моль [1, с. 228]. Исследование ряда непредельных альдегидов акустическими методами показало, что энергия цис-транс превращения возрастает от акролеина (20,9 кДж/моль), к кротоновому (23,0 кДж/моль) и далее к коричному альдегиду (23,4 кДж/моль) и β -(2-фурил)акролеину (30,7 кДж/моль), т. е. в порядке увеличения двоевязанности $=C-C=$ связи [1, с. 262]. Рассмотрение значений электронной заселенности соответствующих $=C-C=$ связей для конформеров акролеина и β -(3-хромонил)-акролеина позволяет предположить, что барьер вращения для β -(3-хромонил)акролеина такой же или, возможно, лишь незначительно выше, чем для акролеина. Эта особенность исследуемого соединения связана со слабым взаимным влиянием 3-хромонила и акролеинового фрагмента.

Интересно, что согласно проведенным расчетам наиболее энергетически выгодным является конформер Б, а ротамеры А, В и Г отличаются от него, на 4,47, 10,51 и 7,36 кДж/моль. В этой связи отметим, что разность энергий конформеров акролеина, кротонового и коричного альдегидов и β -(2-фурил)акролеина имеют близкие значения (8,8; 8,0; 6,3 и 8,5 кДж/моль соответственно) [1]. Для понимания причин кажущегося расхождения между экспериментальными данными (равновесие смещено в сторону конформера А) и результатами квантовохимического расчета (энергетически более выгодный конформер Б) следует обратить особое внимание на расчет s -цис и s -транс акролеина. Полная энергия первого ротамера равна — 42,5071 а. е., а второго — — 42,5059 а. е. ($\Delta E = 3,02$ кДж/моль). Между тем в газовой фазе первый и второй ротамеры находятся в соотношении 1:3 [8], а в растворе акролеин находится в виде s -транс формы [1, 2]. Таким образом, более полярная форма стабилизируется в растворе реактивным полем, индуцируемым поляризованной диполем окружающей средой. Проведенный квантовохимический расчет, естественно, не учитывает сольватацию полярных молекул растворителем. Разности энергий ротамеров А и Б невелики и конденсированная фаза весьма существенно влияет на поворотнo-изомерное равновесие, стабилизируя более полярный конформер А.

Список литературы: 1. Внутреннее вращение молекул/Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М., 1977. 512 с. 2. Тюлин В. И. Проблемы поворотной изомерии для простейших молекул с сопряженными двойными связями//Соврем. пробл. физ. химии. М., 1973. Т. 7. С. 333—376. 3. Ghosh C. K., Tewari N., Bhattacharyya A.

Heterocyclic systems; 15. Formation and hydrolysis of the [4+2]-cycloadduct of 4-oxo-4H-[1]-benzopyran-3-carboxaldehyde with ethyl vinyl ether//Synthesis. 1984. N 7. P. 614—615. 4. Синтез и пространственное строение замещенных 3-(3-хромонил)акролеинов/А. П. Шкумат, Ю. П. Бабиц, Н. С. Пивненко, В. К. Поляков, В. Ф. Лаврушин//Деп. в УкрНИИТИ, N 2284—Ук87. X., 1987. 19 с. 5. Кулайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929—1970. М., 1980. 647 с. 6. Table of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions/Ed. by L. E. Sutton. L., 1958. 385 p. 7. Chermak W. A., Costain C. C. Microwave spectrum and molecular structure of trans-acrolein//J. Chem. Phys. 1966. 45. P. 104—108. 8. Mackle H., Sutton L. E. A study of the stereochemistry of acrolein and crotonaldehyde by the electron diffraction methods//Trans. Faraday Soc. 1951. 47, part 7. P. 691—699.

Поступила в редколлегию 22.11.88

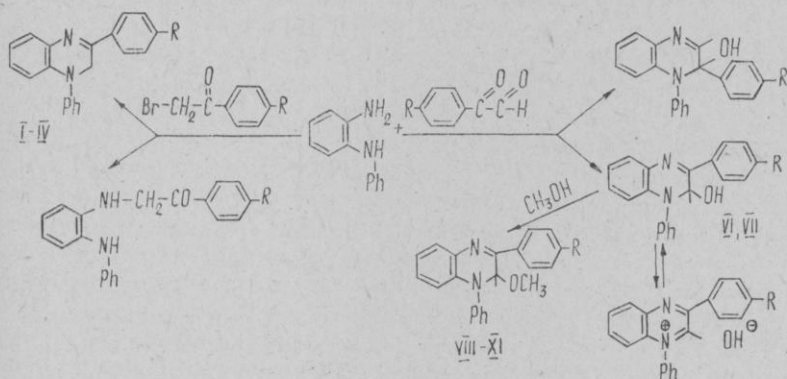
УДК 547.863.13

В. Д. ОРЛОВ, д-р хим. наук,
Н. Н. КОЛОС, канд. хим. наук,
Б. ИНСУАСТИ, канд. хим. наук

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ 1-ФЕНИЛ-3-АРИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОКСАЛИНОВ

Интерес к ароматическим производным 1,2-дигидрохиноксалина обусловлен присущей им эффективной флуоресценцией, большими стоксовыми сдвигами [1—3]. Однако химическая нестабильность (тенденция к ароматизации) этих соединений снижает их практическую значимость. Продолжая поиск путей повышения стабильности 1,2-дигидрохиноксалинов, мы осуществили синтез N-фенил-замещенных 1,2-дигидрохиноксалинов (I—XI).

Синтез 1-фенил-3-арил-1,2-дигидрохиноксалинов (I—IV) проводился в спиртовой среде при нагревании 4-замещенных ω-бром-



ацетофенонов с N-фенил-о-фенилендиамином, катализатор — ацетат натрия. Соединения (VI—XI) синтезированы в реакции ука-

Физико-химические характеристики соединений I—XI

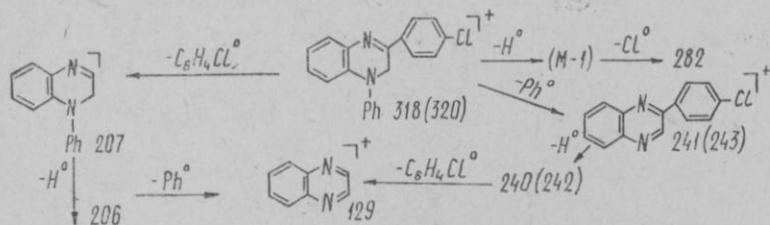
№ соединения	R	Т _{пл.} , °C	$\nu_{C=H}^a$, см ⁻¹	$\lambda_{\text{макс. поглощения}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)		$\lambda_{\text{макс. люминесценция}}$, (стоксов сдвиг, см ⁻¹)		Вычислено N, %	Брутто-формула	Найдено N, %	Выход, %
				метанол ^{б)}	толуол ^{б)}	метанол	толуол				
I	H	220—221	1596	272 300 376	377/4,1	525 (7550)	493 (6240)	9,9	C ₂₀ H ₁₆ N ₂	9,9	30
II	CH ₃	216	1594	276 302 376	376/5,5	517 (7250)	494 (6350)	9,3	C ₂₁ H ₁₈ N ₂	9,4	28
III	OCH ₃	210	1608	281 316 374	374/4,6	520 (7500)	482 (60000)	8,9	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O	8,9	25
IV	Cl	226	1596	274 303 384	381/3,9	527 (7060)	503 (6360)	8,7	C ₂₀ H ₁₅ N ₂ ClO	8,9	35
V	Cl	127—128	—	249 289	—	—	—	8,5	C ₂₀ H ₁₇ N ₂ ClO	8,3	63
VI	H	145	1592	—	379/8,0	—	491(6020)	9,3	C ₂₀ H ₁₅ N ₂ Br	8,3	68
VII	Br	156	1592	—	384/10,0	—	493 (5760)	7,3	C ₂₀ H ₁₅ N ₂ Br	7,4	72
VIII	H	87—88	1589	298/12,0 378/8,7	376	529 (7550)	486 (6020)	8,9	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O	8,9	65
IX	CH ₃	93	1582	298/22,3 375/14,7	371	522 (5500)	480 (6120)	8,3	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O	8,5	62
X	Cl	90—91	1589	302/14,5 383/9,9	382	539 (7560)	488 (5690)	7,8	C ₂₁ H ₁₇ N ₂ ClO	8,0	78
XI	Br	111	1589	303/15,4 385/10,3	383	537 (7350)	495 (5900)	7,0	C ₂₁ H ₁₇ N ₂ BrO	7,1	73

^a $\nu_{C=O}=1695$ см⁻¹, $\nu_{N-N}=3403$ см⁻¹ (соединение V); $\nu_{OH}=3575$ см⁻¹ (соединения VI, VII); ^б измерены спектры в насыщенных растворах.

занного диамина с арилглиоксалями в среде сухого бензола либо метанола без катализатора.

Пониженная реакционная способность N-фенил-о-фенилендиамина проявляется в замедлении реакции с ω -бромацетофенонами: необходимо длительное кипячение реакционной смеси (8—9 ч, тогда как аналогичные реакции о-фенилендиамина протекают за 2 ч). Выходы соединений I—IV остаются невысокими, что, вероятно, обусловлено действием стерических факторов на стадии взаимодействия.

Состав и строение синтезированных продуктов I—IV подтверждают данные ИК- и ПМР-спектроскопии, а также результаты элементного анализа (табл. 1). В частности, в ИК-спектрах наблюдается поглощение, соответствующее валентным колебаниям группы $C=N$, но уже отсутствует полоса вторичной амино-группы. В спектрах ПМР, измеренных в дейтеропиридине, отчетливо проявляется синглет протонов метиленовой группы, смещенный в область слабых полей ($\delta=5,3\div5,4$ м. д.), а также мультиплет ароматических протонов (6,8—7,6 м. д.). Масс-спектр, измеренный для соединения IV, характеризуется наличием пика молекулярного иона (m/z 318(320), табл. 2), фрагментация которого полностью согласуется с предложенной структурой:

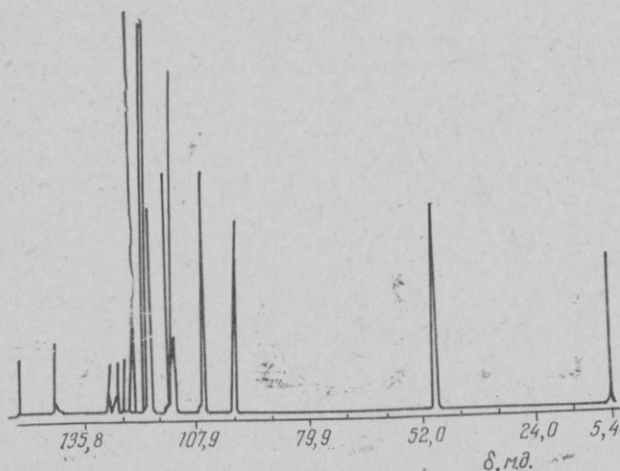


Низкая реакционная способность исходного диамина проявилась и в том, что в его реакции с ω -бром-4-хлорацетофеноном удалось выделить продукт замещения — N₁-фенил-N₂-(4-хлорфенацетил)-1,2-фенилендиамин (V). Об этом, в частности, свидетельствует наличие в ИК спектре V полос ν_{NH} и $\nu_{C=O}$, а в спектре ПМР-сигнала протонов группы CH_2 с $\delta=4,5$ м. д., типичного для фрагмента CH_2CO . С предложенной структурой соединения V согласуется и тот факт, что оно ни в каких условиях не превращается в дигидрохиноксалин IV. Масс-спектр продукта V (табл. 2) соответствует его брутто-формуле; в нем весьма характеристичным является отщепление ацильного фрагмента.

Как отмечалось выше, N-фенил-1,2-фенилендиамин легко реагирует с арилглиоксалями в среде сухого бензола либо метанола. В первом растворителе образуются N-фенил-3-арил-2-окси-1,2-дигидрохиноксалины (VI, VII), во втором их 2-метоксипроизводные (VIII—XI). Метилирование гидроксильной группы в растворах оксипроизводных VI, VII в метаноле протекает легко и быстро уже

Соединения	Значение m/z (интенсивность пиков ионов в % от максимального)					
IV	320(27)	318(80)	319(70)	317(100)	282(15)	243(5)
	242(5)	241(18)	240(7)	207(15)	206(6)	129(13)
V	338(8)	336(24)	320(35)	318(91)	243(24)	241(18)
	207(18)	197(100)	141(12)	139(25)	129(19)	
XI	394(10)	392(8)	363(96)	361(94)	364(60)	362(48)
	300(10)	282(50)	281(39)	280(20)	206(10)	205(25)
	180(18)	105(10)	103(28)			

* Приведены пики ионов M^+ , а также пики ионов с интенсивностью $\geq 5\%$.



Спектр ЯМР¹³C соединения XI с полной развязкой от протонов

при комнатной температуре; этот процесс хорошо контролируется с помощью спектров ПМР. По той же причине перекристаллизация 2-оксипроизводных VI, VII из метанола дает исключительно их 2-метоксианалоги (VIII—XI). Столь быстрое замещение по 2-положению бицикла можно объяснить равновесием между ионизированной и неионизированной формами, а также более выраженной нуклеофильностью метоксильной группы. На возможность такого равновесия других производных 1,2-дигидрохиноксалина указывалось в [4].

Состав и строение полученных соединений VI—XI подтверждены данными элементного анализа, ИК, ПМР-спектрами. В ИК-спектрах убедительно идентифицируются полосы $\nu_{C=N}$ и ν_{OH} .

в спектрах ПМР фрагмент CH-OR (соед. VIII—XI). В спектре ЯМР ^{13}C , измеренном для соединения XI, идентифицируется сигнал углерода азометиновой группы (C_3), лежащий в слабых полях и не расщепляющийся при частичной развязке спектра от протонов, сигнал углерода метиновой группы гетероцикла (C_2), удваивающийся при развязке (его значение типично для фрагмента C-OR), и сигнал углерода метокси-группы (при развязке образуется триплет, в котором каждый сигнал еще слабо расщеплен в дублет за счет дальнего взаимодействия с протоном соседней метиновой группы (рисунок)).

Химические сдвиги углеродных атомов ароматических ядер весьма чувствительны к электронному влиянию вводимых заместителей, причем проявляется аддитивность при включении нескольких заместителей [5].

Предложенной структуре соединения XI отвечает и его масс-спектр (m/z 391 (393), табл. 2).

Поскольку в молекулах арилглиоксалинов — две неэквивалентные карбонильные группы, то возникает вопрос о направленности процесса их взаимодействия с *N*-фенил-1,2-фенилендиамином. В пользу представленной выше схемы реакции свидетельствуют прежде всего электронные спектры поглощения (табл. 1), согласно которым введение заместителя *R* влияет на длинноволновое поглощение, что возможно лишь при включении замещенного фенила в сопряжение с азометиновой связью. Предложенная направленность процесса обусловлена повышенной реакционной способностью альдегидной группы, а также стерическими факторами, действие которых минимально при 1,3-размещении ароматических радикалов.

Электронные спектры поглощения соединений I—IV, VI—XI измерены в двух растворителях: протонсодержащем (метанол) и апротонном (толуол), соответствующие данные представлены в табл. 1. Для соединений VI, VII изучение спектральных свойств в спиртах осложнено, из-за быстрого замещения группы OH на OR , поэтому электронные спектры измеряли лишь в толуоле.

Наиболее общей закономерностью спектров поглощения изучаемых дигидрохиноксалинов является слабое влияние растворителя на значение $\lambda_{\text{макс}}$ длинноволновой полосы, что указывает на отсутствие сколь-нибудь значительного специфического взаимодействия, а следовательно и на низкую основность молекул дигидрохиноксалинов. Вместе с тем соединения I—IV, VIII—XI поглощают в метаноле в более красной области по сравнению с 3-арил-1,2-дигидрохиноксалинами [2]. В этом случае гипсохромный эффект обусловлен, несомненно, конкурентным взаимодействием π -электронов *N*-фенила с *p*-электронами атома азота, ослабляющим взаимодействие последнего с основной хромофорной системой.

Как следует из анализа конформационного состояния молекул производных 1,2-дигидрохиноксалина, сопряженная система связей бицикла существенно уплощена. Этим обусловлено более глу-

бокое их поглощение, по сравнению с *p*, *π*-аналогами (азириноксалинами [6], дигидробензодиазепинами [7]), и наличие флуоресценции.

Изучение спектров флуоресценции производных 1,2-дигидрохиноксалина нами осуществлено в основном в двух растворителях — метаноле и толуоле (табл. 1). Общей особенностью этих спектров при измерениях в метаноле является их более высокая чувствительность к электронному характеру заместителя R, вводимого в 3-ароматическое ядро, чем спектров поглощения. Это приводит к заметному варьированию величин стоксовых сдвигов в зависимости от R. Для спектров флуоресценции, измеренных в толуоле, влияние заместителя R на стоксов сдвиг более усреднено.

Экспериментальная часть. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре «Specord uv-vis» в растворах метанола и толуола при концентрации веществ $1-3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Измерения ИК спектров всех изученных соединений проведены на спектрофотометре «Specord IR-75» в таблетках KBr. Спектры ПМР сняты на приборах: «Varian XL-100, Tesla BS-2487-B» (80 МГц), внутренний эталон — ТМС. Масс-спектры получены на спектрометре «Varian MAT CN-6» с прямым вводом образца в ионный источник. Спектры испускания измерены в метаноле и толуоле на установке, состоящей из монохроматора от спектрофотометра СФ-4А, ФЭУ-38 — приемника излучения, цифрового вольтметра В7-16 — регистрирующего прибора и ртутной лампы ПРШ-500 — источника света. Измеренные спектры были исправлены на спектральную чувствительность установки.

1,3-дифенил-1,2-дигидрохиноксалин (I). Смесь 1,0 г (5,5 ммоль) N-фенил-1,2-фенилендиамина, 1,0 г (5 ммоль) ω-бромацетофенона и 0,46 г (5,5 ммоль) ацетата натрия в 40 мл метанола нагревают с обратным холодильником в течение 8 ч, непрерывно пропуская через раствор сильный ток метана. Затем фильтрованием отделяют минеральные соли, фильтрат охлаждают в боксе, заполненном газом, там же отфильтровывают выпавшие кристаллы. Получено 0,73 г соединения I (30 %) с Т. пл. 220°C (из метанола). Аналогично синтезированы соединения II—V.

2-Окси-1,3-диарил-1,2-дигидрохиноксалин (VI). Раствор 1,0 г (8 ммоль) фенилглиоксала и 1,4 г (8 ммоль) N-фенил-1,2-фенилендиамина в 15 мл сухого и перегнанного бензола кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч, охлаждают и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Выделено 1,52 г (68 %) с Т. пл. 145°C (из метанола). Аналогично получено соединение VII.

2-Метокси-1,3-диарил-1,2-дигидрохиноксалин (VIII). Смесь 1,0 г (5,5 ммоль) N-фенил-1,2-фенилендиамина и 1,3 г (5,0 ммоль) фенилглиоксала в 15 мл метанола кипятят в течение 2—3 ч, охлаждают, отфильтровывают выпавшие кристаллы. Получено 16,0 г (68 %) соединения VIII с Т. пл. 88°C (из метанола). Аналогично получены соединения IX—XI. Также получают VIII, XI при перекристаллизации соединений VI, VII из метанола.

Список литературы: 1. *Figueras J.* 3-Aryl-1,2-Dihydroquinoxalines//J. Org. Chem. 1966. 31, N 3. P. 803—806. 2. *Колос Н. Н., Инсуасти Б., Кирога Х.* 3-Арил-1,2-дигидрохиноксалины//Химия гетероцикл. соединений. 1986. № 8. С. 1127—1132. 3. *Орлов В. Д., Инсуасти Б., Колос Н. Н.* 3-Арил-2-бензил-1,2-дигидрохиноксалины//Химия гетероцикл. соединений. 1987. № 6. С. 830—832. 4. *Чарушин В. Н., Бакланов В. Г., Чупахин О. Н.* Циклизация N-алкилазиниевых катионов с бифункциональными нуклеофилами//Химия гетероцикл. соединений. 1985. № 3. С. 396—403. 5. *Яременко Ф. Г., Орлов В. Д., Колос Н. Н.* УФ-спектры азиринохиноксалинов и модельных соединений//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. № 23. Вып. 7. С. 831—835. 6. *Орлов В. Д., Колос Н. Н., Яременко Ф. Г.* Новые аспекты химии дигидро-1Н-1,5-бензодиазепина//Химия гетероцикл. соединений. 1980. № 5. С. 697—700.

Поступила в редколлегию 08.12.88

УДК 547.859.1

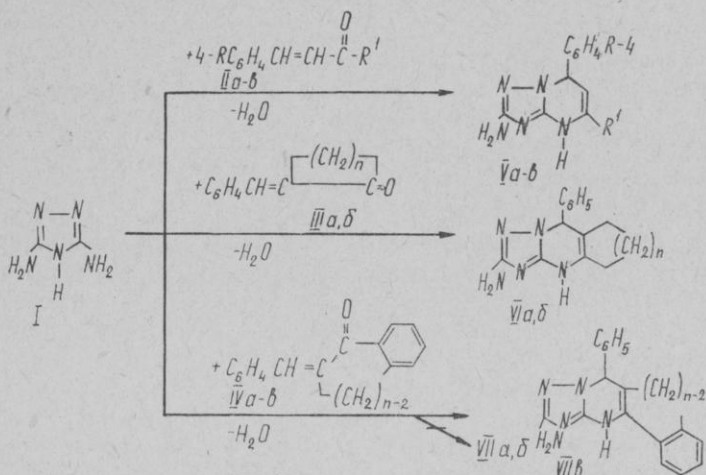
С. М. ДЕСЕНКО, канд. хим. наук,
В. Д. ОРЛОВ, д-р хим. наук, Х. ЭСТРАДА

2-АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ 4,7-ДИГИДРО- 1,2,4-ТРИАЗОЛО [1,5-а] ПИРИМИДИНА

Разнообразная физиологическая активность 1,2,4-триазоло [1,5-а]-пиримидинов [1] вызывает интерес к разработке методов синтеза производных этого бицикла, содержащих функциональные группы, легко поддающиеся химической модификации. С целью синтеза 2-аминозамещенных триазоло [1,5-а] пиримидина мы изучили циклоконденсацию 3,5-диамино-1,2,4-триазола (I) с неопредельными кетонами II—IV. Кратковременное (10—15 мин) кипячение растворов диамина I и кетонов II, III в ДМФА привело к образованию целевых 5,7-дизамещенных 2-амино-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло [1,5-а] пиримидина Va—в и их трициклических аналогов VI а, б. Сопоставление времени и выходов исследуемой циклоконденсации (табл. 1) с данными работы [2] позволяет сделать вывод о заметном росте реакционной способности при переходе от 3-амино-1,2,4-триазола к диамину I.

Иной результат получен при исследовании взаимодействия диамина I с кетонами IV а, б; в этих случаях в реакционных смесях идентифицировались лишь исходные вещества и смолы в соотношении, зависящем от времени конденсации. Этот результат, на наш взгляд, вызван действием двух факторов: во-первых — пониженной реакционной способностью неопредельных кетонов IV а, вследствие фиксации s-цис-структуры енонового фрагмента [3], б, а во-вторых — нестабильностью ожидаемых продуктов реакции (соединения VII а, б), вызванной стерической напряженностью (хорошо видна при анализе моделей Дрейдinга этих веществ). При повышении конформационной лабильности карбоцикла, наблю-

даемом в кетоне IV в ($n=5$), целевое соединение VII в образуется уже в заметных количествах (табл. 1), хотя и в этом случае выход реакции заметно снижен из-за смолообразования.

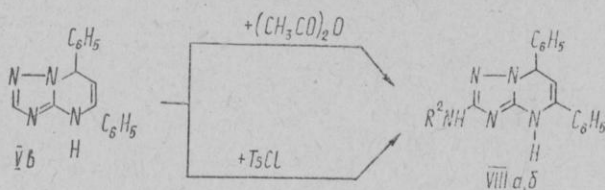


II, V а, в— $R=H$, б— $R=(CH_3)_2N$; а, б— $R^1=CH_3$, в— $R^1=C_6H_5$.
VI, VII а— $n=3$, б— $n=4$, в— $n=5$.

В ИК-спектрах синтезированных соединений в таблетках КВг (табл. 1) проявляются валентные колебания связей $C=C$ в области $1669-1683\text{ см}^{-1}$. Достаточно высокочастотное положение соответствующих полос типично для 1,4-дигидропиримидиновых систем [4]. Электронные спектры поглощения соединений V—VII характеризуются наличием слабоинтенсивной длинноволновой полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$ 272—303 нм (табл. 1) и, в целом, аналогичны спектрам описанных ранее ароматических замещенных 4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидина [2]. Спектры ПМР соединений IV а—в в CF_3COOH (табл. 2) содержат мультиплеты ароматических протонов и по два дублета протонов группы $CH-CH$ дигидропиримидинового ядра. Совокупность спектральных данных подтверждает строение соединений V—VII и однозначно указывает на 4,7-дигидроструктуру бицикла в полученных веществах.

Склонность дигидроароматических систем к окислению значительно сужает возможности их химической модификации [5]. В случае соединений V а—в и VI а, б процессы окисления и осмоления оказались особенно заметными в присутствии щелочей. Выявилась также нестабильность дигидротриазоло[1,5-а]пиримидинов в кислых средах: уже 5-минутное нагревание раствора V а в соляной кислоте (1:1) привело к практически полному гидролизу этого вещества. Полученные результаты, наряду с низкой растворимостью, существенно сузили круг экспериментальных условий, приемлемых для исследования химических свойств 2-амино-4,7-дигид-

ро-1,2,4-триазоло [1,5-а] пиримидинов V а—в, VI а, б. Нам, однако, удалось провести ацилирование и тозилрование соединения III в, осуществив эти реакции в среде пиридина.



VIII: а—R²=CH₃CO, б—R²=4-CH₃C₆H₄SO₂.

Строение соединений VIII а, б подтверждено спектральными методами (табл. 1, 2), образование моноацетильного и моното-

Таблица 1

Характеристики соединений V—VIII

Соединение	T _{пл} , °C	ИК-спектр (KBr, ν, см ⁻¹)		УФ-спектр (в н-пропаноле) λ _{макс} , нм, (ε · 10 ⁻³)	Время кипячения, мин	Выход, %
		C=N	C=C			
V а	305—307	1598	1683	274 (4,5)	10	80
V б	239—241	1616	1678	264 (23,3), 303 (3, 2)	15	61
V в	244	1618	1669	292 (3,1)	15	72
VI а	265	1592	1672	272 (2,4)	10	75
	(разл.)					
VI б	248—249	1615	1682	268 (2,9)	10	81
VII в	240	1595	1680	297 (2,6)	60	30
	(разл.)					
VIII а	243	1602	—*	287 (3,5)	—	50
VIII б	264—265	1599	1658	306 (3,9)	—	60

* Перекрыта ν_{C=O} 1665 см⁻³.

Таблица 2

Химические сдвиги (δ, м. д.) протонов соединений V а—в, VIII а, б

Соединение	CH ₃ синглет	CH дублет*	CH дублет	Ароматические протоны мультиплет
V а	1,66	4,55	5,43	6,80—7,50
V б	1,70	4,55	5,60	7,15—7,60
V в	3,05	4,97	5,60	6,60—7,50
VIII а	—	5,05	5,50	6,60—7,50
VIII б	1,90	4,99	5,53	6,65—7,60

* КССВ для соединений V а—в, VIII а, б составляют 2—3 Гц.

зильного производных вытекает из данных элементного анализа. Эти методы не дали, однако, однозначного ответа на вопрос о направленности процессов ацилирования и тозилрования соединения Vв, содержащего три потенциальных реакционных центра: аминогруппу, атомы N₍₄₎ и C₍₆₎ [6]. Для решения этого вопроса мы исследовали в качестве модельного соединения не содержащий аминогруппы 5,7-дифенил-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин [2]. Это соединение оставалось неизменным в условиях образования соединений VIII а, б и не подвергалось ацилированию даже при кипячении в уксусном ангидриде. Этот результат указывает на низкую реакционную способность как эндоциклической иминогруппы, так и атома C₍₆₎ дигидротриазолопиримидинового бицикла и подтверждает предложенное строение соединений VIII а, б.

Многие арилсульфамидные замещенные азотсодержащих гетероциклов обладают гипогликемической активностью, к этому ряду относится значительная часть соответствующих лекарственных препаратов [7]. Мы исследовали сахароснижающую активность соединения VIII б в сравнении с известным лекарственным средством — N-(4-метилсульфонил)-N'-бутилмочевиной (бутамидом). Полученные результаты (табл. 3) показали, что соединение

Таблица 3

Гипогликемическая активность соединения VIII б в сравнении с бутамидом

Соединение	Изменение уровня сахара в крови (%) по сравнению с исходными данными через						
	2 ч	4 ч	6 ч	8 ч	10	12 ч	24 ч
VIII б	—18,0	—21,3	—21,3	—23,4	—26,6	—21,2	—10,0
Бутамид	—18,4	—21,0	—25,3	—30,3	—23,6	—24,4	—13,0
Контроль	—2,1	+0,7	—4,1	—0,6	+1,7	+2,9	—1,7

VIII б лишь незначительно уступает бутамину по своей сахароснижающей активности. Это определяет перспективность поиска более эффективных гипогликемических средств в ряду арилсульфамидных замещенных триазоло[1,5-а]пиримидина.

Экспериментальная часть. Электронные спектры поглощения соединений V—VIII измерены в изопропанолe ($C = (2-5) \times 10^{-5}$ моль/л) на спектрофотометре Specord UV-vis; ИК-спектры — в таблетках KBr на приборе Specord IR-75. Спектры ПМР соединений V, VIII сняты в OF₃COOH на приборе Tesla BS-2487-B (80 МГц, внутренний стандарт — ТМС). Индивидуальность веществ и состав реакционных смесей контролировали на пластинках Silufol UV-254, элюенты — ацетон, хлороформ. Найденное содержание азота в синтезированных веществах соответствует вычисленному.

Опыты по изучению сахароснижающей активности проводили на 6 кроликах-самцах массой 2,8—3 кг. Исследуемое вещество вводили перорально зондом на 2 % крахмальной основе в дозе 0,05 г/кг. Пробы крови для анализа отбирали из ушной вены кроликов через равные промежутки времени после одноразового введения препарата. Сахар в крови определяли о-толуидиновым методом [8]. Параллельно проводили исследования бутамида и контрольных животных (табл. 3) *.

2-Амино-5-метил-7-фенил-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло [1,5-а] пиридин (Va). Раствор 0,5 г (5 ммоль) 3,5-диамино-1,2,4-триазола и 0,8 г (5,5 ммоль) бензальацетона в 1 мл ДМФА кипятят 10 мин, охлаждают, смешивают с 30 мл ацетона и отфильтровывают 0,9 г (80 %) соединения Va с $T_{пл}$ 305—307 °С (из смеси бензол-ДМФА, 1:1).

Аналогично получают соединения V б, в, VI а, б и VII в (табл. 1).

Гидролиз 2-амино-5,7-дифенил-4,7-дигидро-1, 2, 4-триазоло [1,5-а]-пиридина (V в). Раствор 1 г соединения V в в 100 мл соляной кислоты (1:1) нагревают на водяной бане 5 мин, отделившийся маслянистый продукт экстрагируют хлороформом. Полученный раствор промывают водой и раствором NaHCO_3 , сушат над Na_2SO_4 и упаривают. Остаток растворяют в 20 мл метанола и обрабатывают избытком раствора 2,4-динитрофенилгидразина. Выпавший осадок (1,0 г, 74 %) представляет собой ДНФГ халкона (идентифицирован по образцу сравнения) с $T_{пл}$ 248 °С.

2-Ацетиламино-5,7-дифенил-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло [1,5-а] пиридин (VIII а). В 30 мл пиридина растворяют 1 г (3,4 ммоль) 2-амино-5,7-дифенил-4,7-дигидро-1, 2, 4-триазоло [1,5-а] пиридина (V в), добавляют 0,35 г (4,3 ммоль) уксусного ангидрида и оставляют на ночь. Реакционную смесь выливают в 300 мл воды и отфильтровывают 0,55 г (50 %) соединения VIII а с $T_{пл}$ 243 °С (из HOAc).

2-(4-метилфенилсульфониламино)-5,7-дифенил-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло [1,5-а] пиридин (VIII б). В 20 мл пиридина, при перемешивании и нагревании до 70—80 °С, растворяют 2,9 г (10 ммоль) соединения V в и добавляют 2,7 г (14 ммоль) *n*-толуолсульфохлорида (порциями по 0,1—0,2 г). Полученный раствор перемешивают 15 мин, смешивают с 30 мл горячей (70—80 °С) воды, подкисляют HCl до pH 3,0—3,5 и охлаждают до комнатной температуры. Получают 1,0 г (60 %) соединения VIII б с $T_{пл}$ 264—265 °С (из HOAc).

Список литературы: 1. Сердечно-сосудистая активность нитропроизводных триазоло [1,5-а] пиридина/В. Л. Русинов, Т. Л. Пиличева, О. Н. Чупахин, Г. В. Ковалев, Е. Р. Комина//Химико-фарм. журн. 1986. 20, № 8. С. 947—951. 2. Циклоконденсация α , β -непредельных кетонов с 3-амино-1,2,4-триазолом/В. Д. Орлов, С. М. Десенко, К. А. Потехин, Ю. Т. Стручков//Химия гетероцикл. соединений. 1988. № 2. С. 229—234. 3. Колос Н. Н. Реакции ароматических α , β -непредельных кетонов с *o*-NH₂, *o*-OH и *o*-SH-анилинами//Дис. ... канд. хим. наук.

* Исследования сахароснижающей активности проведены в Харьковском государственном фармацевтическом институте.

X., 1982. 205 с. 4. Weis A. L. The factors affecting possibility of observation anular tautomerism of dihydropyrimidine systems//Tetrah. Lett. 1982. 23, N 4. P. 449—451. 5. О двойственной реакционной способности 1,2-дизамещенных гидро-N-гетероароматических систем. 8. Ароматизация N-ацильных частично гидрированных производных пиразина и хиноксалина/Х. Я. Лопатинская, З. М. Скоробогатова, А. К. Шейнкман, Т. А. Заритовская//Химия гетероцикл. соединений. 1985. № 6. С. 810—815. 6. Общая органическая химия. Т. 3. Азот-содержащие соединения/Под ред. Н. К. Кочеткова. М., 1985. С. 97. 7. Беликов В. Г. Фармацевтическая химия. М., 1985. 768 с. 8. Райкус А. Б., Устинова А. О. Ускоренное определение сахара в крови//Лаборатор. дело, 1965. № 1. С. 33—35.

Поступила в редколлегию 07.12.88

УДК 547:541.651.7

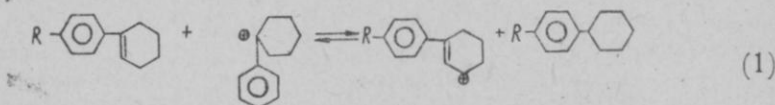
З. Н. ТАРАХНО, канд. хим. наук,

В. Н. ТРОЯН, канд. хим. наук,

В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

КАРБКАТИОНЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 1,5-ДИАРИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНОВ-3

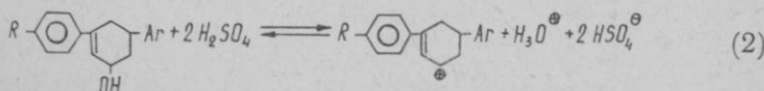
В работе [1] при изучении электронных спектров поглощения кислотных растворов 1-арилциклоалкенов сделано заключение о том, что протонирование последних сопровождается образованием карбкатионов аллильного типа вследствие вторичного процесса гидридного перемещения от непротонированного 1-арилциклоалкена к первоначальновозникшему 1-арилциклоалкильному катиону:



$R = \text{H}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-Br}$.

С целью доказательства справедливости такого вывода в настоящей работе изучены электронные спектры поглощения растворов в серной кислоте ряда 3,5-диарилциклогексен-2-олов-1.

Будучи сами бесцветными, 3,5-диарилциклогексен-2-олы-1 в концентрированной серной кислоте образуют интенсивно окрашенные растворы, окраска которых исчезает при разведении водой или спиртом. Такое поведение 3,5-диарилциклогексен-2-олов-1, как и в случае других карбинолов [2], связано с их ионизацией:

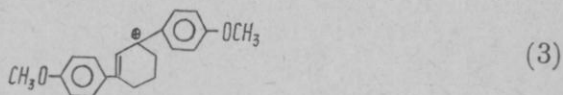


Образующиеся при этом карбкатионы являются структурными аналогами катионов, возникающих из 1-арилциклоалкенов по уравнению (1). Поэтому сходство спектральных характеристик кислотных растворов 3,5-диарилциклогексен-2-олов-1 и 1-арилциклоал-

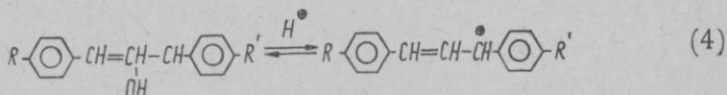
кенов может служить веским доводом в пользу образования аллильных карбкатионов в первом случае.

В табл. 1 приведены $\lambda_{\text{макс}}$ длинноволновых полос в спектрах поглощения свежеприготовленных в 96 %-ной серной кислоте растворов 3,5-диарилциклогексен-2-олов-1 и катионов аллильного типа $\lambda_{\text{макс}}$ обоих типов соединений, что возможно лишь при близкой на основе 1-арилциклогексенов. Имеет место полное совпадение электронной структуре образующихся катионов. Как и следовало ожидать, ароматический заместитель в положении 5 циклогексенола не сказывается на $\lambda_{\text{макс}}$ полос поглощения 3-арилциклогексенильных катионов, так как он не сопряжен с электронодефицитным атомом углерода.

Следует отметить, что со временем окраска кислотных растворов 3,5-диарилциклогексен-2-олов-1 изменяется. В их спектрах поглощения появляются новые полосы в области 495—555 нм. Обращает на себя внимание тот факт, что $\lambda_{\text{макс}}$ этих полос совпадают с таковыми для кислотных растворов 1,1-диарилциклогексанов, которые в результате последовательных превращений [4] образуют 1,3-диарилциклогексенильный катион

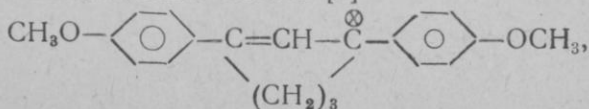


поглощающий в этой области спектра. Наблюдается совпадение $\lambda_{\text{макс}}$ таких полос с $\lambda_{\text{макс}}$, близких по строению к ним катионам на основе 1,3-диарилпропен-2-олов-1 [3] (см. табл. 1):

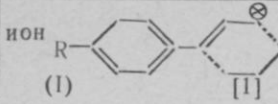
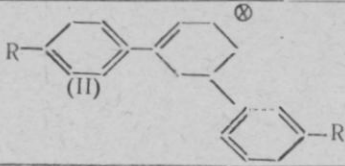
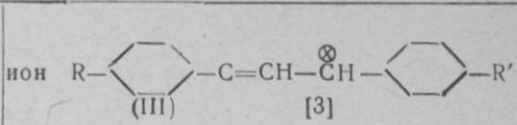


Такая спектральная картина кислотных растворов 3,5-диарилциклогексен-2-олов-1 возможна за счет образования карбкатионов, в которых оба арильные заместители сопряжены с карбкатионным центром, как в (3). Такие ионы более устойчивы, чем возникшие по (2), что и является причиной изомеризации последних в карбкатионы, представленные формулой (3).

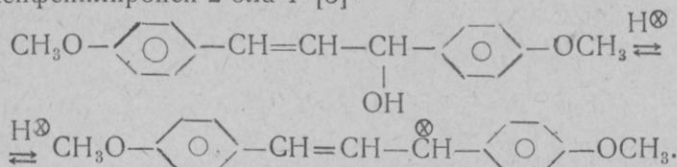
Спектральная картина в случае кислотного раствора 3,5-ди-(4-метоксифенил)-циклогексен-2-ола-1 со временем становится тождественной спектру кислотного раствора 1,1-ди-(4-метоксифенил)-циклогексана ($\lambda_{\text{макс}}$, самой длинноволновой полосы, равной 555 нм), образующего в результате последовательных превращений 1,3-диарилциклогексенильный катион [4]



Положение ($\lambda_{\text{макс}}$, нм) длинноволновых полос в электронных спектрах поглощения растворов 1-(4-R-фенил)-циклогексенов (I), 3-(4-R-фенил)-5(4-R'-фенил)-циклогексен-2-олов-1 (II) и 1-(4-R-фенил)-3-(4-R-фенил)-пропен-2-олов-1 (III) в конц. H_2SO_4

№ п/п	 (I)		 (II)				 (III)
	R	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	R	R'	$\lambda_{\text{макс}}$, нм		$\lambda_{\text{макс}}$, нм
					свежепри- готовлен- ный раствор	через сутки	
1	H	395	H	H	395	495	498
2	5-CH ₃ O	410	4-CH ₃	H	410	520	—
3	4-CH ₃ O	430	4-CH ₃ O	H	430	535	534
4			4-CH ₃ O	4-CH ₃ O	430	555	555
5	4-Br	420	4-Br	H	420	508	—

а также близкого к нему по строению карбкатиона на основе 4,4'-диметоксифенилпропен-2-ола-1 [3]:



Экспериментальная часть. Исследуемые нами 3-(R-фенил)-5-(R'-фенил)-циклогексен-2-олы-1 (см. табл. 2) получались восстановлением 1-(R-фенил)-5-(R'-фенил)-циклогексен-2-онов-3 борогид-

Т а б л и ц а 2

Основные характеристики 3-(4-R-фенил)-5-(4-R'-фенил)-циклогексен-2 олов-1

№ п/п	R	R'	Выход, %	T _{пл.} °C	λ _{макс.} нм/lg ε Be ₂ H ₅ OH
1	H	H	70	Масло	260/4,80
2	4-CH ₃	H	50	Масло	245/4,15
3	4-CH ₃	H	78	92—93	260/3,80
4	4-CH ₃ O	4-CH ₃ O	85	146	260/4,20
5	4-Br	H	70	135—137	260/4,30

ридом натрия в смеси диоксана с метанолом с последующим разложением комплекса 10 %-ным раствором КОН. Продукты очищались перекристаллизацией из смеси метанола с петролейным эфиром.

Необходимые для синтеза 1-(R-фенил)-5-(R'-фенил)-циклогексен-2-оны-3 получались по [5].

Восстановление контролировалось по исчезновению полосы валентных колебаний СО-группы в ИК-спектрах продуктов реакции и появлению полосы валентных колебаний ОН-группы в области 3200—3500 см⁻¹ (в табл. 1 КВг). Строение продуктов восстановления доказывалось также определением активного водорода по методу Терентьева [6]. Число активных атомов водорода колебалось в пределах 0,6—0,8. Такие результаты могут быть следствием дальнейшей дегидратации спиртов в олефины.

Все полученные вещества неустойчивы в присутствии даже следов кислоты. Поэтому они сушились и хранились в эксикаторе над щелочью.

Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-4 в растворах этанола и 96 %-ной H₂SO₄ (10⁻⁵ М).

Список литературы: 1. К вопросу об электронных спектрах поглощения некоторых моноарилкарбониевых ионов/В. Ф. Лаврушин, З. Н. Тарахно, С. Невняк и др.//Вестн. Харьк. ун-та. 1979. № 192. Вopr. физ. химии. С. 107—113. 2. Лаврушин В. Ф. Спектры и галохромия. I. Галохромия ароматических карбинолов//Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 2697—2704. 3. Галохромия винілогів дифенілкарбінолу і їх тіофенових аналогів/Л. Н. Грін, Р. І. Погоніна, М. С. Півненко та інш.//Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1969. С. 1009—1013. 4. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. О взаимодействии с серной кислотой некоторых гемдиариллици-

лоалканов//Журн. общ. химии. 1975. 45. С. 905—911. 5. Реакция Кневенегеля. 4'-Замещенные халконы/В. Д. Орлов, В. Н. Тищенко, Е. Т. Иванова и др.// Журн. орган. химии. 1977. 13, № 10. С. 2142—2145. 6. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975. 223 с.

Поступила в редколлегию 10.11.88

УДК 547.52/68+543.422.4+543.422.25

З. Н. ТАРАХНО, канд. хим. наук,
Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук,
Л. С. ОЛЕЙНИК, З. А. РЯЗАНЦЕВА,
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В 10-АРИЛИДЕН-9,10-ДИГИДРОАНТРАНОЛАХ-9

Представлялось интересным установить, в какой мере аннелирование с двумя бензольными кольцами цикла, содержащего карбинольную группу, влияет на пространственное строение гидроксильной группы, ее протондонорную способность, а также электронные взаимодействия карбинольной группы с заместителями в бензольном кольце арилиденового фрагмента 10-арилиден-9,10-дигидроантранолов-9.

В целях получения информации о пространственном строении гидроксильной группы исследуемых соединений рассмотрим полосы валентных колебаний этой группы ν_{OH} , которые весьма чувствительны к внутреннему вращению. На спектрограммах 10-арилиден-9,10-дигидроантранолов-9, измеренных в растворах CCl_4 в области валентных колебаний гидроксильной группы, наблюдаются две полосы различной интенсивности с частотами $\nu_{OH} 3588 \pm \pm 1 \text{ см}^{-1}$ $3639 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Соотношение интенсивностей этих полос не изменяется с изменением концентрации спирта. Заместители в бензольных кольцах оказывают некоторое влияние на соотношение интенсивностей указанных полос. Наибольшая интенсивность низкочастотной полосы наблюдается для спирта, содержащего диметиламиногруппу, наименьшая — для спирта с нитрогруппой. По аналогии с работой [1] низкочастотная полоса 3588 см^{-1} может быть приписана колебаниям внутримолекулярно связанной гидроксильной группы с π -электронами аннелированных бензольных колец (трансоидное расположение протонов в фрагменте $HCON$), а высокочастотная — колебаниям несвязанной гидроксильной группы (цисоидная форма фрагмента $HCON$). В 10-арилиден-9,10-дигидроантранолах-9 наблюдается более низкое значение частоты ν_{OH} , чем в арилидентетралолах [1], в которых цикл, содержащий карбинольную группу, аннелирован лишь с одним бензольным кольцом.

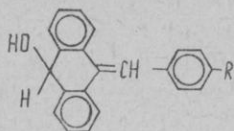
Для растворов спиртов в CCl_4 при добавлении диметилсульфоксида (ДМСО) наряду с полосами поглощения свободных молекул появляется широкая полоса поглощения, обусловленная

водородной связи спирта с ДМСО. Эта полоса симметрична, что свидетельствует об образовании водородной связи с ДМСО одним конформером спирта, по-видимому, цисоидным. Для трансоидного конформера спирта образованию водородной связи с ДМСО препятствуют внутримолекулярные взаимодействия гидроксильной группы с π -электронами фениленовых колец. Дальнейшее прибавление ДМСО к растворам исследуемых соединений в CCl_4 приводит к общему снижению интенсивности полос поглощения 3588 и 3639 см^{-1} и к росту широкой интенсивной полосы. В ИК-спектрах растворов спиртов в чистых ДМСО или ацетоне наблюдается только одна интенсивная полоса межмолекулярного Н-комплекса. Величину смещения этой полосы по отношению к полосе свободной гидроксильной группы ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$) можно рассматривать как относительную меру протонодонорной способности спиртов. Полученные значения (табл. 1) сравнивали с данными для 2-бензилдентетралолола-1 [1]. Как видно, $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ исследованных соединений больше, чем для спиртов с одним аннелированным бензольным кольцом, что указывает на большую полярность гидроксильной группы 10-арилиден-9,10-дигидроантранолов-9. При этом значения $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ закономерно изменяются при варьировании заместителей по уравнению $\Delta\nu_{\text{ОН}}^R - \Delta\nu_{\text{ОН}}^H = m\sigma$, где $\Delta\nu_{\text{ОН}}^R$ и $\Delta\nu_{\text{ОН}}^H$ — смещение частоты валентных колебаний гидроксильной группы замещенных и незамещенного спиртов при образовании водородной связи с ДМСО. Значения m (табл. 2) сопоставляли с ранее полученными для 1,5-дифенилпентадиен-1-олов [2], у которых число химических связей между гидроксильной группой и заместителями такое же, как и в 10-арилиден-9,10-дигидроантранолах-9, обнаружена более слабая передача электронных эффектов заместителей в последних.

Закономерности электронных взаимодействий функциональных групп в 10-арилиден-9,10-дигидроантранолах-9 изучены также по спектрам ПМР. Прежде чем анализировать спектральные параметры ПМР исследуемых соединений, необходимо отметить, что они относятся к Н-комплексам спиртов с дейтероацетоном, как это следует из рассмотренных выше ИК-спектров. При анализе спектров ПМР 10-арилиден-9,10-дигидроантранолов-9 нами обнаружено, что константа спин-спинового взаимодействия гидроксильного и метинового протонов СН при комнатной температуре составляет $6,9 \pm 0,1$ Гц и от заместителей в бензольном кольце практически не зависит. Эта величина характеризует пространственное строение гидроксильной группы относительно конденсированной системы. Полученные нами константы спин-спинового взаимодействия 6,9 Гц, экспериментальные данные [3, 4] для близкого по строению 10-оксиантраона, а также теоретический анализ [5] позволяют заключить, что 10-арилиден-9,10-дигидроантранолы-9 в растворе дейтероацетона существуют в виде цисоидных конформеров. Тот факт, что в 10-арилиден-9,10-дигидроантранолах-9 $J_{\text{НОН}}$ меньше, чем в случае модельного соединения — 10-оксиантраона [3], связан с электронным влиянием арилиденового фрагмен-

Таблица 1

Спектральные характеристики спиртов общей формулы



R	ИК-спектры		Спектры ПМР		
	в CCl_4 $\nu_{\text{OH}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{OH}}, \text{cm}^{-1}$	Химические сдвиги, м. д.		
			ОН	СН	=СН
NO_2	3589, 3639	292	5,35	5,70	7,83
Br	3588, 3639	287	5,31	5,69	7,71
Cl	3588, 3639	287	5,30	5,69	7,80
F	3588, 3638	285	5,29	5,68	7,78
H	3588, 3639	285	5,30	5,67	7,78
CH_3	3588, 3638	283	5,26	5,66	7,77
OCH_3	3587, 3637	283	5,23	5,66	7,76
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3587, 3637	276	5,20	5,64	7,74
Арилиден-тетралол	3594, 3604				
[1]	3632	270	4,74	5,15	6,67

та. Отметим, что в случае, когда к карбинолсодержащему циклу примыкает только одно бензольное кольцо, соответствующая константа спин-спинового взаимодействия еще меньше и составляет 5,2—5,8 Гц [1].

Для оценки передачи влияния заместителей из пара — положения бензольного кольца на карбинольную группу исследуемых спиртов химические сдвиги протонов сопоставлены с σ -константами заместителей согласно уравнению $\delta = n\sigma + \delta_0$ [6]. Наблюдается рост экранирования протонов с увеличением электронодонорных свойств заместителей. Согласно результатам статистической обработки корреляционных уравнений для всех спиртов (табл. 2), проводи-

Таблица 2

Параметры корреляционных уравнений

	ИК-спектры		Спектры ПМР					
	m	r	ОН		СН		=СН	
			n	r	n	r	n	r
10-арилиден-9,10-дигидроантранолы-9	9,5	0,996	0,095	0,953	0,042	0,959	0,056	0,978
1,5-дифенилпентадиенолы-1	10,4	—	0,14	0,991	0,08	0,987	—	—

мость электронных эффектов заместителей в изученных соединениях как по данным ИК-спектроскопии, так и ПМР меньше, чем

в ранее изученных 1,5-дифенилпентадиенолах [7]. По-видимому, значительно разветвленная π -система бензольных колец между заместителем и карбинольной группой в 10-арилиден-9,10-дигидро-антранолах приводит к уменьшению доли электронной плотности, приходящейся на каждый атом конденсированного фрагмента.

Экспериментальная часть. Измерения ИК-спектров исследованных соединений и их Н-комплексов с ДМСО в растворах CCl_4 проводили на спектрометре «UR-20» в области $3200\text{—}3700\text{ см}^{-1}$ при 20°C . Концентрация спирта составляла 0,005 М (самоассоциация отсутствует), концентрация ДМСО 0,04 М. Толщина поглощающего слоя 2 см. Спектры ПМР спиртов в растворах дейтероацетона измерили на радиоспектрометре «Tesla BS 487 В» с рабочей частотой 80 МГц. Химические сдвиги представлены в δ -шкале относительно ТМС. Погрешность измерений представляет $\pm 0,01$ м. д.

Все исследованные спирты были получены восстановлением борогидридом натрия 9-(R-бензилиден)-антронов-10 по [8]. Необходимые 9-(R-бензилиден)антроны синтезированы по [8, 9].

Список литературы: 1. Пивненко Н. С., Орлов В. Д., Боровой И. А., Лаврушин В. Ф. Исследование 2-арилидентралолов-1 методами ИК- и ПМР-спектроскопии//Журн. орган. химии. 1974. 10, № 6. С. 1236—1239. 2. Пивненко Н. С., Лаврушина О. В., Грин Л. М., Лаврушин В. Ф. Исследование протонодонорной способности у замещенных 1,5-дифенилпентадиенолов методом ИК-спектроскопии//Журн. орган. химии. 1975. 11, № 12. С. 2527—2530. 3. Шевченко С. М., Гиндин В. А. Пространственная ориентация гидроксильной группы 10-оксантирона//Журн. орган. химии. 1982. 18, № 10. С. 2216—2217. 4. Шевченко С. М., Семенов С. Г. Теоретический анализ внутреннего вращения гидроксильной группы 10-гидрокси-9(10 Н)-антрацена//Журн. орган. химии. 1984. 20, № 4. С. 785—783. 5. Самитов Ю. Ю. Применение спектроскопии ЯМР для изучения пространственной структуры гидрированных гетероциклов//Химия гетероцикл. соединений. 1978. № 12. С. 1587—1609. 6. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Д. 1966. 470 с. 7. Пивненко Н. С., Лаврушина О. В., Грин Л. М., Лаврушин В. Ф. Исследование передачи электронных влияний в ряду 1,5-дифенилпентадиенолов//Журн. орган. химии. 1975. 11, № 8. С. 1684—1689. 8. *Conjugated Systems*. VI. 1,5-anionotropic shifts in the Anthracene Series/P. L. Julian at all./J. Amer. Chem. Soc. 1949. 71. P. 2058—2061. 9. Шевченко С. М., Евстигнеев Э. И., Тарахно З. Н. Восстановление бензоаннелированных *n*-хинонметидов//Химия и хим. технология. 1986. 29, вып. 10. С. 121—122.

Поступила в редколлегию 20.10.88

УДК 539.192

В. Э. УМАНСКИЙ, Ю. Ф. ПЕДАШ, А. В. ЛУЗАНОВ

АЛЬТЕРНИРОВАНИЕ СВЯЗЕЙ В ХЮККЕЛЕВСКОЙ МОДЕЛИ И ПРОБЛЕМА НЕНУЛЕВОГО БАРЬЕРА ВРАЩЕНИЯ В ДЛИННЫХ КУМУЛЕНАХ

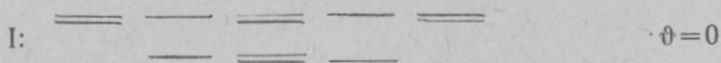
Системы с кумулированными двойными связями $\text{H}_2\text{C}=(\text{C})_{n-2}=\text{CH}_2$ имеют две перпендикулярные друг другу π -системы и в этом отношении близки к сопряженным углеводородам с тройными связями (полиинам) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\dots=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Наиболее существенные различия данных классов молекул связаны с конформа-

сионными превращениями. В полиинах как строго линейных молекулах отсутствует одна из вращательных степеней свободы (внешнее вращение), так что о внутреннем вращении вообще не имеет смысла говорить. В то же время в кумуленах внутреннее вращение концевых групп CH_2 вполне возможно, хотя сопровождается значительным энергетическим барьером U . Величина U , как известно из эксперимента [1], с ростом n падает, однако $U \neq 0$ и при больших n . Этот факт в книге [2] объяснялся в рамках хюккелевской теории с привлечением идеи Пайерлса о неустойчивости одномерных цепочек металлического типа — энергетически выгоднее димеризованное состояние, которому отвечает альтернирование длин связей.

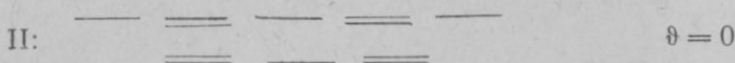
Более аккуратный анализ этой проблемы показывает, что изучаемый конформационный переход в принципе не может быть описан в одноэлектронном приближении. Он сопровождается внутримолекулярным переносом « π -электронного атома» и имеет все особенности бирадикального механизма реакций. Гомолитический распад на радикалы — сугубо корреляционный эффект, а эффекты электронной корреляции метод МО не описывает. Поэтому окончательное значение барьера U в методе МО может оказаться неверным по существу (близость к эксперименту оцененных в [3] значений U для малых n не может ослабить это утверждение).

В нашем изучении данной проблемы предполагается исследовать различные аспекты физики внутреннего вращения в кумуленах. В качестве первого шага выясним, что же в действительности дает хюккелевская модель для больших n .

— Для простоты рассмотрим кумулены с четным n и убедимся в том, что возможны два варианта альтернирования связей. Одну из двух перпендикулярных π -систем назовем верхней π -системой, а другую — нижней. Тогда вариант I будет соответствовать случаю, когда в верхней π -системе концевые π -связи укорочены, тогда как в нижней π -системе цепь начинается и заканчивается удлинённой π -связью. В конкретном случае $n=6$ эту ситуацию можно выразить схемой, где первая строка означает верхнюю π -систему, а вторая — нижнюю



Вариант II будет отвечать обратному распределению связей, например



Приведенные схемы относятся к наиболее устойчивой конформации (до поворота), что символизируется нулевым значением угла вращения ϑ . При вращении концевой группы CH_2 локализованный на ней электрон начинает резонансно взаимодействовать с ниж-

ней π -системой и при достижении угла вращения $\theta = \pi/2$ (точки максимума на потенциальной кривой) он полностью переходит в нижнюю π -систему. Например, для $n=6$ имеем

I: _____ II: _____

Итак, на вершине потенциального барьера внутреннего вращения четных кумуленов число длинных и коротких π -связей в двух подсистемах одинаково независимо от способа альтернирования связей.

Рассмотренные выше особенности π -электронной структуры кумуленов были упущены в [2], что привело автора к неверному выводу об альтернировании как возможной причине ненулевого значения U и связи U с шириной щели $\Delta\epsilon$ в спектре одноэлектронных энергетических уровней ϵ_k . Действительно, использование в данной проблеме формул для ϵ_k в альтернированной бесконечной цепочке (см., например, [4]) требует весьма осторожного применения, так как в подобных аналитических выражениях пренебрегают концевыми эффектами. Последние в значительной мере определяют физику явления в хюккелевской модели кумулена. Правильные формулы для конечных n имеют вид трансцендентных уравнений. Поэтому решение задачи здесь получено прямой диагонализацией соответствующей хюккелевской матрицы на ДВК-3.

Для расчетов был взят кумулен с $n=40$, для которого численно решалась задача диагонализации хюккелевской матрицы энергии для верхней и нижней подсистем (до поворота — для $n=40$ и $n=38$, а после поворота на угол $\theta = \pi/2$ — для $n=39$) в варианте 0 (без альтернирования) и в вариантах I, II. Альтернирование осуществлялось путем приписывания значения 1 — для резонансного интеграла β удлинённой π -связи и значения 1, 2 — для резонансного интеграла укороченной π -связи. Кроме того, проводился расчет в варианте III, который отвечал альтернированию кулоновских интегралов ($\alpha_\mu=0$, $\alpha_{\mu+1}=-0,2$). Результаты вычислений представлены в виде следующего набора данных.

Вариант	$\Delta\epsilon$	U
0	0,1532	0,0786
I	0,4834	0,0220
II	0,0192	0,0185
III	0,2520	0,2033

Вариант 0 согласуется с легко получаемым аналитическим результатом для неальтернированного полиена при $n \rightarrow \infty$

$$U = \Delta\epsilon/2 \quad \Delta\epsilon = -4\beta \sin \frac{\pi}{2N+2}. \quad (1)$$

Практическое совпадение $2U$ и $\Delta\epsilon$ в этом случае говорит о том, что выбранная длина кумулена для рассматриваемой задачи вполне достаточна. Вариант I уже приводит к противоречию с [2]. С одной стороны, для ширины щели численный результат достаточно хорошо согласуется с аналитическим расчетом: $\Delta\epsilon = 2|\Delta\beta| =$

$=0,4$ (2) но значение барьера вращения не только не совпадает с $\Delta\epsilon$, как это считается в [2, 3], но барьер фактически отсутствует.

Более поразительные результаты дает II вариант альтернирования. Он не только вновь опровергает утверждения из [2,3] о равенстве $\Delta\epsilon$ и U (барьер и в этом случае стремится к нулю), но и обнаруживает неприменимость для линейной цепочки классического результата (2), полученного строго говоря для циклических систем [4]. Обычно влияние краевых условий при $n \rightarrow \infty$ ослабевает и зонная структура циклов и линейных цепочек с ростом системы становится одинаковой [5]. Для данной задачи, как уже говорилось, ими пренебрегать нельзя.

Сравним орбитальные энергии ϵ_k для 38-центрковой π -цепочки (правило $4n+2$ удовлетворено) в двух вариантах альтернирования. Приведем только ту часть спектра, которая примыкает к энергетической щели:

k	15	16	17	18	19	20
$-\epsilon_k(I)$	0,8140	0,6567	0,5018	0,3579	0,2451	-0,2451
$-\epsilon_k(II)$	0,7900	0,6255	0,4597	0,3000	0,0115	-0,0115

Как видно, энергетические спектры очень похожи, особенно внутренние уровни (например, $-\epsilon_1(I)=2,1930$, а $-\epsilon_1(II)=2,1929$), и, казалось бы, краевые эффекты не чувствуются. Но верхний занятый уровень в I и II отличается на величину $\sim |\delta\beta|$. В итоге в I имеем «нормальную» щель, а в II — нулевую щель. Этот факт следует интерпретировать в терминах локальных состояний, возникающих в одномерных системах. Верхняя занятая МО в случае II явно локализована на краях цепочки, тогда как в I подобная локализация не проявляется. Обозначив локализацию верхней заполненной МО на пяти концевых атомах справа и слева (сумму соответствующих квадратов коэффициентов ЛКАО) через L , получаем $L(I)=0,6707$, $L(II)=0,1435$. Проведенное нами детальное исследование энергетических уровней в четных конечных цепочках позволяет установить порог появления локального уровня (комплексное решение по типу, описанному в [5]). Из аналитических расчетов следует, что при любом альтернировании $\Delta\epsilon$ и достаточно большой длине цепи заведомо будет существовать занятый уровень с сильной локализацией на краях цепи с орбитальной энергией $\epsilon \rightarrow 0$. По этой причине барьер вращения окажется равным удвоенной энергии этого локального уровня. Следовательно, при $n \rightarrow \infty$ получаем $U \rightarrow 0$.

Таким образом, независимо от способа альтернирования, барьер внутреннего вращения в хюккелевской модели кумулена с ростом длины цепи стремится к нулю. Заметим, что данным по геометрии для малых кумуленов [6] отвечает вариант II. Расчеты в варианте III (альтернирование кулоновских интегралов) не противоречат аналитическим результатам из [7], однако из химических соображений вариант III адекватен скорее неорганическим

кумулянам, для которых он прежде всего и развивался в [2, 7]. Для органических кумуленов проблема происхождения ненулевого барьера вращения остается нерешенной. Решение этой задачи требует выхода за рамки одноэлектронных представлений и согласованного учета электронной корреляции как в исходной конфигурации, так и в бирадикальной — на вершине барьера.

Список литературы: 1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Л., 1959. 466 с. 2. Шусторович Е. М. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи. М., 1967. 111 с. 3. Шусторович Е. М. Электронное строение и свойства кумулированных систем// Журн. структур. химии. 1963. 4, N 4. С. 642—645. 4. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М., 1988. 342 с. 5. Девисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. М., 1973. 232 с. 6. Вилков Л. В., Мастрюков В. С. Определение геометрического строения свободных молекул. Л., 1978. 224 с. 7. Попов Н. А. Вычисление барьера концевых групп кумулированной системы//Журн. структур. химии. 1964. 5, № 1. С. 154—156.

Поступила в редколлегию 20.10.88

УДК 539.192

В. В. ИВАНОВ

КОМПЛЕКС ПРОГРАММ ДЛЯ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ π -СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ

В квантовохимических расчетах больших органических молекул обычно применяются «стандартные» варианты метода МО (ППП, ППДП и т. д.). Однако такое приближение не дает корректного описания многих физико-химических свойств молекул [1]. Отсутствие эффективного учета электронной корреляции (ЭК) приводит к тому, что неверно описываются, например, такие характеристики, как спиновые плотности, поляризуемости, молекулярные системы с вырождением электронных уровней и т. д. В связи с этим возникает задача создания широкого набора методов, способных решать поставленные задачи. При этом особое значение имеют так называемые квазиодноэлектронные модели [2]. В них записывается одноэлектронные уравнения для самосогласования, но число вариационных параметров больше, чем в методе МО.

В данной работе описан комплекс программ, реализующий различные квазиодноэлектронные методы. Идейной основой алгоритмов является ковариантный подход к решению многоэлектронной проблемы [2]. Характерной чертой этого подхода является такая формулировка задачи, при которой расчетные уравнения появляются сразу в операторной форме. Кроме того, оказывается, что различные многоэлектронные модели могут быть сформулированы с использованием ограниченного числа «опорных» операторных

конструкций. Важнейшей из них является внешняя степень одно-электронного оператора π , впервые использованная в [3]:

$$\pi_k(1 \dots k) = A_k \pi(1) \dots \pi(k), \quad (1)$$

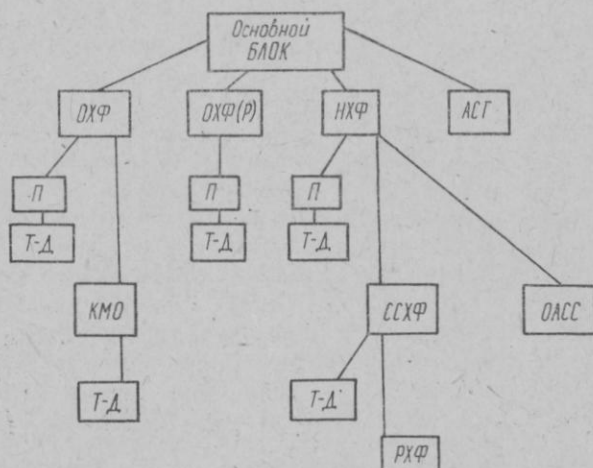
A_k — k -частичный антисимметризатор.

При этом частичную $\sigma^{(k)}$ (до одноэлектронного оператора) и полную — $\zeta^{(k)}$ свертки (1) можно получить из удобной для вычислений рекурсии

$$\begin{aligned} \sigma^{(k+1)} &= \zeta^{(k)} I - \sigma^{(k)} \pi; \\ \zeta^{(k)} &= \frac{1}{k} \text{Sp} \sigma^{(k)} \pi. \end{aligned} \quad (2)$$

Таким образом, формулировка различных квазиодноэлектронных моделей существенно упрощается, поскольку различные алгоритмы используют одни и те же программные модули.

Рассмотрим общую структуру пакета программ (схема). Основной блок включает стандартный ввод исходных данных, выбор схемы параметризации, метода расчета. Затем выполняется собственно расчет либо методом ОХФ, либо заданным квазиодноэлектронным методом. Ближайшим расширением модели МО на незамкнутые оболочки является метод ОХФ для радикалов. Самоогласованный расчет основного состояния и затем вычисление поляризуемостей и возбужденных состояний, выполненный методом ОХФ, может служить точкой отсчета для исследования эффектов ЭК.



Структура комплекса квазиодноэлектронных программ:

ОХФ — ограниченный метод Хартри—Фока; ОХФ (р) — ОХФ для радикалов [7]; КМО — метод комплексных молекулярных орбиталей [5]; НХФ — неограниченный метод Хартри—Фока; ССХФ — спин-симметризованный метод Хартри—Фока [4]; РХФ — расширенный метод Хартри—Фока [3, 8]; П — блок для расчета поляризуемостей; Т—Д — блок для расчета возбужденных состояний; ОАСС — метод одночастичных амплитуд спинового спаривания [6]; АСГ — метод антисимметризованной степени геминалей [9].

Из квазиодноэлектронных методов учета ЭК метод АСГ явно включает корреляцию электронных пар и используется в нашем комплексе как одна из основных моделей. Другим методом учета ЭК является КМО. Здесь переход от действительных МО метода ОХФ к комплексным МО приводит к увеличению числа вариационных параметров, вследствие чего энергия основного состояния гарантированно понижается [4]. В рамках схемы КМО реализована обобщенная Тамм-Данковская модель для неортогональных детерминантов [5]. Метод КМО сохраняет основное спиновое свойство функции ОХФ — спиновую чистоту. Однако часто необходим переход к модели НХФ (различные орбитали для различных спинов), в которой это требование нарушается. В связи с этим существует более корректный метод ССХФ, который наряду с полезными «корреляционными свойствами» НХФ

Энергия π -электронной корреляции в четных полиенах, эВ/атом

Число с-атомов	НХФ	КМО	ССХФ	АСГ	РХФ	ОАСС
10	0,034	0,035	0,072	0,033	0,134	0,095
20	0,053	0,018	0,058	0,009	0,112	0,092

обладает спиновыми свойствами, улучшенными по сравнению с НХФ. В ССХФ проводится лишь частичное спиновое проектирование (в синглетной функции отбрасываются компоненты с нечетным, а в триплетной — с четным спином). Последовательное проведение идеи проектирования, как известно, приводит к расширенному методу Хартри—Фока (РХФ). Особенность нашей реализации РХФ — выбор в качестве начального приближения — ССХФ-расчета. РХФ-алгоритму остается только «допроектировать» волновую функцию. В результате удачного выбора начального приближения самосогласование с относительной погрешностью 10^{-4} достигается за 10—15 итераций. Следующий шаг в обобщении идеи различных орбиталей для различных спинов реализован в методе ОАСС [6]. Здесь оптимизируется спиновое спаривание с помощью одноэлектронной вариационной матрицы, задающей переворот спина. Существенно, что три важных приближения — АСГ, РХФ, ОАСС — в ковариантной формулировке [2, 3, 6] реализованы близкими по структуре операторными уравнениями. Каждый из методов запрограммирован как определенный режим работы одной общей программы.

Описываемый пакет программ предназначен для расчетов на ЕС — ЭВМ. Язык программирования — ФОРТРАН. Средний объем оперативной памяти — 200 К. Комплекс имеет достаточно гибкую модульную структуру, что позволяет легко добавлять новые программы.

Работа пакета иллюстрирована энергиями π -электронной корреляции в 10 и 20 центровых полиенах (таблица). Как видно, эф-

фективность большинства исследуемых моделей существенно падает с ростом размера системы. Подобные расчеты позволяют уточнить границы применения моделей и будут рассмотрены в дальнейшем.

Список литературы: 1. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. М., 1987. 304 с. 2. Лузанов А. В. Ковариантное построение многоэлектронных моделей// Многоэлектронная задача в квантовой химии. К., 1987. С. 53—65. 3. Лузанов А. В. Метод операторной редукции в теории многоэлектронных систем// Физика молекул. К., 1981. Вып. 10. С. 65—96. 4. Лузанов А. В. Спин-симметризованный метод Хартри—Фока//Журн. структур. химии. 1984. 25, № 6. С. 3—10. 5. Лузанов А. В. Конфигурационное взаимодействие в базисе неортогональных детерминантов//Теорет. и эксперим. химия. 1986. 22, № 5. С. 513—523. 6. Лузанов А. В. Одночастичное приближение в методе наложения валентных схем// Теорет. и эксперим. химия. 1981. 17, № 3. С. 293—302. 7. Лузанов А. В., Педаш Ю. Ф. Самосогласование с помощью теоремы Купманса в ограниченном методе Хартри—Фока для открытых оболочек//Журн. структур. химии. 1986. 27, № 4. С. 10—17. 8. Местечкин М. М., Вайман Г. Е., Климо В., Тиньо И. Расширенный по спину метод Хартри—Фока и его применение к молекулам. К., 1983. 134 с. 9. Лузанов А. В. Новая операторная формулировка многоэлектронной задачи//Теорет. и эксперим. химия. 1989. 25, № 1. С. 1—11.

Поступила в редколлегию 24.11.88

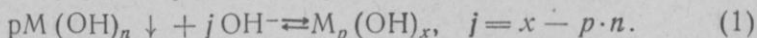
УДК 541.121

Г. М. ВАРШАЛ, А. А. БУГАЕВСКИЙ,
Н. С. БУАЧИДЗЕ, Т. К. ВЕЛЮХАНОВА, О. Г. КАСИМОВА,
И. В. КУБРАКОВА, Г. А. МАХАРАДЗЕ,
Ю. В. ХОЛИН, А. В. КРАСОВИЦКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ ПО ДАННЫМ О РАСТВОРИМОСТИ ГИДРОКСИДОВ Au(III), Pt(IV), Pd(II), Cu(II), Sb(III), Hg(II)

Ионы многих металлов образуют в водных растворах устойчивые гидроксокомплексы. Испытанным методом исследования гидролитических равновесий является измерение зависимости от рН растворимости (S) гидроксидов $M(OH)_n$.

Рассмотрим систему, в которой гидроксид $M(OH)_n$ образует растворимые формы $M_p(OH)_x$ (заряды опущены):



Растворимость равна

$$S = \sum_{p,x} p [M_p(OH)_x] = \sum_{p,x} p K_{sxp} [OH^-]^j = \sum_x (\sum_p p K_{sxp} [OH^-]^j), \quad (2)$$

где величины в квадратных скобках — равновесные концентрации, K_{sxp} — константы равновесия реакций (1). Предположим, что при малых общих концентрациях ионов металла в растворе вкла-

дом полиядерных комплексов в растворимость можно пренебречь ($p=1$). Тогда формула (2) переходит в

$$S = \sum_x K_{sx} [\text{OH}^-]^j = \sum_x K_{sx} K_w^j [\text{H}^+]^{-j}, \quad (3)$$

где K_w — ионное произведение воды. Если на зависимости $\lg S$ от pH можно выделить линейные участки, это означает, что в формуле (3) для каждого такого участка превалирует одно слагаемое, а остальными можно пренебречь. По зависимости

$$\lg S = \lg K_{sx} + j \lg K_w + jpH \quad (4)$$

для линейных участков определяют коэффициент j (а следовательно, и состав комплекса) и величину $\lg K_{sx}$. Более перспектив-

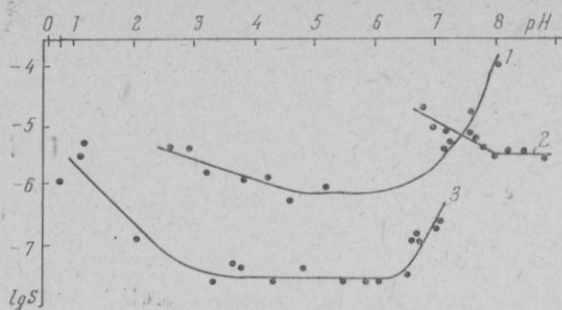


Рис. 1. Зависимость от pH $\lg S$ гидроксидов: 1 — $\text{Pt}(\text{OH})_4$, 2 — $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 3 — $\text{Au}(\text{OH})_3$. Точки — эксперимент, линии — расчет по программе SOLEX

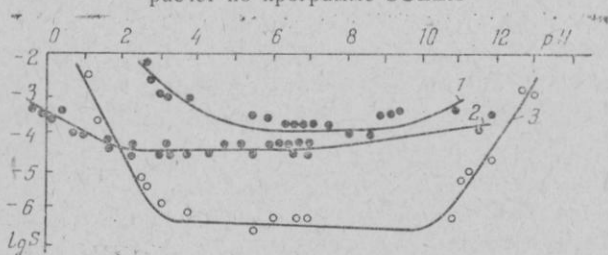


Рис. 2. Зависимость от pH $\lg S$ гидроксидов: 1 — $\text{Hg}(\text{OH})_2$, 2 — $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Точки — эксперимент, линии — расчет по программе SOLEX

ны общие методы расчета, не зависящие от особенностей изучаемой системы, численно устойчивые и ориентированные на применение ЭВМ.

В настоящей работе представлены результаты исследования гидролитических равновесий по данным о зависимости от pH растворимости свежеосажденных гидроксидов $\text{Au}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{IV})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Sb}(\text{III})$, $\text{Hg}(\text{II})$ при 25°C (фоновый электролит — $0,1$ моль/л NaClO_4). Растворимость определяли, измеряя концентрацию ионов металлов в растворе методом атомной абсорбции

Логарифмы констант гидролитических равновесий при 25 °С и ионной силе 0,1

Логарифмы кон- стант	Ионы металлов (М)					
	Pt (IV)	Pd (II)	Au (III)	Hg (II)	Cu (II)	Sb(III)
$\lg K_{s0}$	—	—28,16 (0,10)	—	—24,8 (0,4)	—	—
$\lg K_{s1}$	—	—17,09 (0,20)	—31,1 (0,3)	—13,80 (0,25)	—11,92 (0,04)	—
$\lg K_{s2}$	—	—6,49 (0,08)	—18,50 (0,24)	—3,84 (0,04)	—5,55 (0,03)	—17,33 (0,07)
$\lg K_{s3}$	—16,56 (0,11)	—3,8 (0,45)	—7,62 (0,07)	—0,60 (0,20)	—	—4,44 (0,02)
K_{s4}	—6,19 (0,08)	—0,89 (0,11)	—	—	—	—1,64 (0,15)
$\lg K_{s5}$	0,7 (0,3)	—	6,86 (0,10)	—	—	—
$\lg K_{s6}$	7,37 (0,20)	—	—	—	—	—
$\lg K_1 (M_1OH^-)$	—	11,07 (0,20)	—	11,0 (0,5)	—	—
$\lg K_2 (MOH_1OH^-)$	—	10,60 (0,20)	12,6 (0,3)	10,0 (0,5)	6,36 (0,06)	—
$\lg K_3 (M(OH)_2, OH^-)$	—	2,65 (0,45)	10,9 (0,3)	3,24 (0,20)	—	12,89 (0,07)
$\lg K_4 (M(OH)_3, OH^-)$	10,37 (0,12)	2,95 (0,10)	—	—	—	2,80 (0,15)
$\lg K_5 (M(OH)_4, OH^-)$	6,9 (0,3)	—	14,48 (0,10) *	—	—	—
$\lg K_6 (M(OH)_5, OH^-)$	6,65 (0,3)	—	—	—	—	—

Примечания. Знаком * обозначена сумма $\lg K_4$ и $\lg K_5$. В скобках приведены средние квадратические отклонения логарифмов констант.

в вариантах пламенной атомизации (Cu) или электротермической атомизации (остальные элементы). Методика эксперимента подробно описана в работах [1—3]. Экспериментальные данные приведены на рис. 1, 2. Значения K_{sx} рассчитывали по программе SOLEX [4], минимизируя методом Гаусса—Ньютона критериальную функцию

$$u = \sum_k w_k (S_k^{\text{выч}} - S_k^{\text{эксп}})^2, \quad (5)$$

где k — номер экспериментальной точки; w_k — статистический вес k -го измерения,

$$w_k = 1 / \{s_r^2 S_k^2 + (\sum_x (x - n) [M(\text{OH})_x] s_{\text{pH}} / 2,3)^2\}, \quad (6)$$

где s_r — оценка среднего относительного квадратического отклонения S (при расчетах принимали $s_r = 0,05$); s_{pH} — оценка среднего квадратического отклонения pH. Статистические веса, зависящие от равновесного состава и, следовательно, от констант равновесия, в ходе расчетов уточняли итеративно.

Значения $\lg K_{sx}$ и рассчитанные с их помощью логарифмы констант устойчивости гидроксокомплексов

$$\lg K_j (M(\text{OH})_{j-1} + \text{OH}^- \rightleftharpoons M(\text{OH})_j) = \lg K_{sj} - \lg K_{s,j-1} \quad (7)$$

приведены в таблице.

Список литературы: 1. Варшал Г. М., Кощеева И. Я., Ахманова М. В., Дорофеева В. А. Гидролиз рутения (IV) в перхлоратных растворах // Журн. аналит. химии. 1983. 38, № 10. С. 1826—1834. 2. Варшал Г. М., Велюханова Т. К. Исследование гидролиза золота (III) в растворах // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: Материалы Всесоюз. совещ. Л., 1983. С. 115—122. 3. Кубракова И. В., Варшал Г. М., Погребняк Ю. Ф., Кудинова Т. Ф. Формы миграции платины и палладия в природных водах // Химический анализ морских осадков. М., 1988. С. 104—119. 4. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Программы для расчета констант равновесия реакций в растворах по данным о концентрации одной из частиц, растворимости индивидуального вещества или распределении компонента между фазами. К., 1988. 79 с. Деп. в УкрНИИНТИ. № 1809 Хп.

Поступила в редколлегию 10.01.89

УДК 543.422.5

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук,
А. В. ДРОЗД, канд. хим. наук,
Г. В. АРЦЕБАШЕВ, Р. П. СУАРЕС

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИКАТОРОВ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ПИРИДИЛАЗОРЦИНОМ

Расширяющееся применение лантаноидов в современной технике требует простых и надежных методик определения содержания каждого из элементов. Наиболее просты методы одновременного определения концентраций компонентов с перекрывающимися спектрами при возможном предварительном разделении лантаноидов

дов на несколько подгрупп [1]. Однако из-за незначительных различий в спектрах поглощения комплексов близко расположенных лантаноидов погрешности определения часто недопустимо велики. Изменение условий комплексообразования таких, как pH, ассортимент и концентрация конкурирующих лигандов, возможность образования разнолигандных комплексов, экстракция и т. п. позволяет получить модифицированные спектры и, следовательно, необходимую дополнительную информацию.

Как реагент нами использован 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), образующий водорастворимые комплексы с большими молярными коэффициентами поглощения (МКП) ($\epsilon_{\max} \approx 60000$). Цитрат-ион образует бесцветные комплексы и может быть использован как конкурирующий лиганд для модификации спектров комплексов лантаноидов с ПАР. Введение равных концентраций обеих лигандов при pH=9,2 приводит к сильному уменьшению условных МКП для Pr и незначительному для Nd. Использование модифицированных и немодифицированных спектров позволяет выполнить одновременное определение этих лантаноидов (табл. 1).

Таблица 1

Результаты одновременного определения Nd^{3+} и Pr^{3+} в искусственной смеси (модификатор цитрат-ион) и Nd_2O_3 и Sm_2O_3 в образцах ТБНВС (модификатор ЦПХ).

Условия	С модификатором			Без модификатора		
Компоненты	Сумма	Nd^{3+}	Pr^{3+}	Сумма	Nd^{3+}	Pr^{3+}
Задано, моль/л·10 ⁶	8,70	3,22	5,48	8,70	3,22	5,48
Найдено, моль/л·10 ⁶	8,66	3,28	5,38	10,2	-2,2	12,4
Компоненты	Сумма	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Сумма	Nd_2O_3	Sm_2O_3
по ТУ %	30÷34	—	—	30÷34	—	—
Найдено	29,1	4,0	26,0	27,4	-1,8	30,3
	28,6	3,3	26,2	27,7	0,5	28,1
	30,2	5,0	26,1	29,4	2,3	28,1
	29,9	4,0	26,8	29,3	3,4	26,8

Примечание. Суммарная концентрация лантаноидов в ТБНВС дана в пересчете на Nd_2O_3 .

Рассмотрим возможность определения Nd и Sm в образцах твердого раствора на основе титанитов бария, неодима, висмута и самария (ТБНВС) квалификации «чистый», применяемого для изготовления термостабильных конденсаторных материалов. Сумму массовых долей в пересчете на Nd_2O_3 определяют комплексонометрическим титрованием [2].

Состав и выход комплексов лантаноидов с ПАР сильно зависит от pH, что увеличивает количество информации об определяемых компонентах [3]. На рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения комплексов Nd^{3+} и Sm^{3+} с ПАР при pH=7,10 и pH=8,60. Для получения дополнительной информации нами использовано изменение спектров при введении ПАВ — цетилпиридинийхлорида (ЦПХ). Введение катионного ПАВ сдвигает оптимальное pH в кис-

лую область, при этом погрешности, связанные с образованием карбонатов, уменьшаются. Из рис. 1 и 2 виден рост условных МКП и небольшой батохромный сдвиг спектров в присутствии ЦПХ, что сложнее модификации спектров цитратом. Оптимальные си-

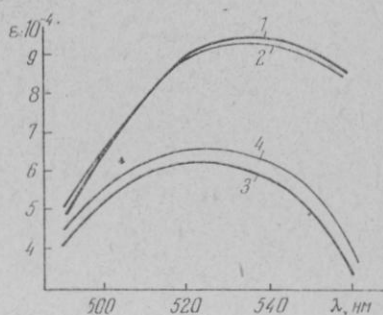
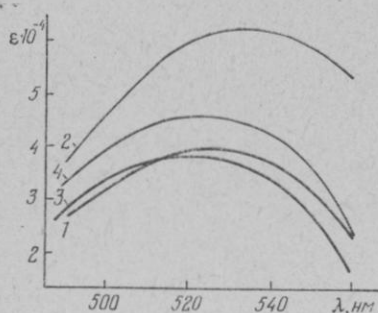


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов Nd^{3+} : 1 (—×—) и Sm^{3+} ; 2 (—×—×—) с ПАР при $\text{pH}=7,1$ и соответственно при введении $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЦПХ; 3 (—) и 4 (---)

Рис. 2. Спектры поглощения комплексов Nd^{3+} : 1 (—×—) и Sm^{3+} ; 2 (—×—×—) с ПАР при $\text{pH}=8,6$ и соответственно при введении $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЦПХ; 3 (—) и 4 (---)

стемы из шести уравнений, отвечающие минимумы $\hat{s}_c$ для каждого варианта, выбраны по алгоритму скорейшего спуска [4] для функции отклика

$$\hat{s}_c = 1,4 s_A \sum_{i=1}^m \sqrt{\sum_{j=1}^n k_{ji}^2} \quad (1)$$

где $\hat{s}_c$ — суммарное прогнозируемое стандартное отклонение определения концентраций; s_A — стандартное отклонение светопоглощения (для спектрофотометра СФ-26, равное 0,003); k_{ji} — элемент расчетной матрицы $K = (E^T E)^{-1} E^T$, относящейся к определению концентрации j -го компонента для i -й аналитической позиции, E — матрица МКП.

В табл. 2 представлены $\hat{s}_c$ для нескольких вариантов определения. Использование измерений светопоглощений при различных длинах волн не обеспечивает удовлетворительной сходимости определений. Для измерений при двух величинах pH без модификатора точность несколько улучшается. Применение модификатора приводит к наилучшим результатам. Объединение всей информации уже не улучшает сходимость.

Было показано, что закон Бугера и аддитивность суммарного светопоглощения в присутствии ЦПХ выполняются до концентраций лантаноидов $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Выбранные в методике разбавления анализируемого раствора приводит концентрации к этому интервалу.

Результаты выбора условий определения Nd^{3+} и S_{m}^{3+} с ПАР при использовании ЦПХ

№	Условия измерений определения	Аналитические позиции для систем из 6 уравнений	$\sim s_e \cdot 10^7$
1	pH=7,1 с ЦПХ	1; 2; 3; 4; 7; 8	5,33
2	pH=7,1 без ЦПХ	1; 2; 3; 6; 7; 8	23,6
3	pH=8,6 с ЦПХ	1; 2; 3; 5; 6; 7;	27,7
4	pH=8,6 без ЦПХ	1; 2; 3; 5; 7; 8;	26,8
5	pH=7,1 и 8,6 с ЦПХ	5/7,1; 6/7,1; 7/7,1; 5/8,6;	1,94
6	pH=7,1 и 8,6 без ЦПХ	6/8,6	
7	Объединение всей доступной информации	4/7,1; 6/7,1; 7/7,1; 8/7,1; 3/8,6; 5/8,6 5/7,1/ЦПХ; 6/7,1/ЦПХ; 7/7,1/ЦПХ; 8/7,1/ЦПХ; 5/8,6/ЦПХ; 6/8,6/ЦПХ	8,65 1,94

Примечание. Аналитическая позиция характеризуется аналитической длиной волны (№ 1÷8 соответствуют длине волн 490÷560 через 10 нм), pH определения и наличием модификатора.

Пробу ТБНВС 0,5 г готовили согласно [2]. Мешающий определению Vi^{3+} отделяли экстракцией его комплекса с диэтилдитиофосфатом в CHCl_3 , а Ti^{4+} отделяли в виде $\text{Ti}(\text{OH})_4$ при pH=4,2÷4,5. При этом раствор разбавляли в 30 раз. В мерную колбу, вместимостью 10 мл, вводили 1 мл ПАР с концентрацией 10^{-3} моль/л, 0,5 мл анализируемого раствора, раствор ЦПХ и 1 мл буферного раствора: уротропированного (раствор с массовой долей 40 %) или аммиачного.

Результаты определений (табл. 1) подтверждают теоретические предсказания о погрешностях методики.

Список литературы: 1. Перьков И. Г., Чан Ван Тхань, Дрозд А. В. Одновременное фотометрическое определение лантаноидов с использованием зависимости образования и экстрагируемости их смешаннолигандных комплексов от pH//Журн. аналит. химии. 1986. 41, № 4. С. 666. 2. ТУ 6-09-27-139-80. Раствор твердый на основе титанатов бария, неодима, висмута, самария — ТБНВС квалификации чистый//Технические условия. 3. Перьков И. Г., Зайен Х. Б. С. Одновременное спектрофотометрическое определение лантана, церия, празеодима и неодима в монацитном песке//Журн. аналит. химии. 1983. 38, № 12. С. 2168—2175. 4. Перьков И. Г., Дрозд А. В., Арцебашев Г. В. Выбор оптимальных длин волн и прогнозирование погрешностей в многокомпонентном спектрофотометрическом анализе//Журн. аналит. химии. 1987. 42, № 1. С. 68—77.

Поступила в редколлегию 17.01.88

Пономарев О. А. Механизм и кинетика кислотно-основных взаимодействий 8-аминофенантридона в основном и возбужденном состояниях	3
Мчедлов-Петросян Н. О. Таутомерия родаминов. II.	18
Александров В. В., Бережная Т. А., Кабакова Е. Н., Горетая В. Н. Электрoхимическое исследование состояния хлорида лития в смесях 2-пропанола с водой	32
Иванова Е. Ф., Рохас Л. А., Шкляев С. А. Производство растворимости хлората калия в метаноле	37
Калугин В. Д., Опалева Н. С., Воронко Л. Ю. Температурная зависимость скорости химического осаждения сульфида свинца на стекле и в объеме раствора	40
Ларин В. И., Лукашук Т. С., Чеканова Л. И. Влияние нитрат-ионов на кинетику растворения алюминиевых сплавов	
Кружляк А. И., Мчедлов-Петросян Н. О., Волкотруб С. Л., Волкотруб Н. Л. Закономерности изменения кислотности двойных жидких систем на основе этилендиамина	46
Мохамед С., Брусильцев Ю. Н., Пономарев О. А., Педаш Ю. Ф. Анализ волновой функции возбужденных состояний производных нафт-[2,1 d]оксазола и 4Н-бензопирано [3,4 d] оксазол-4-она	49
Брусильцев Ю. Н., Гриф В. Х., Митина В. Г. Структурные аналоги 2,5-дифенилоксазола и фиксированным 5-арильным радикалом	54
Поляков В. К., Шкумат А. П., Шевцова Р. Г., Трусевич Н. Д. Хромонил-содержащие оксосоединения и азолитины	60
Поляков В. К., Шкумат А. П. Электронное строение и стереохимия β -(3-хромонил) акролена	63
Орлов В. Д., Колос Н. Н., Инсуасти Б. Синтез и исследование 1-фенил-3-арил-1,2-дигидрохиноксалинов	69
Десенко С. М., Орлов В. Д., Эстрада Х. 2-Аминозамещенные 4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[1,5-a]пиримидина	75
Тарахно З. Н., Троян В. Н., Лаврушин В. Ф. Карбокатионы на основе продуктов восстановления 1,5-диарилциклогексен-2-онов-3	80
Тарахно З. Н., Пивненко Н. С., Олейник Л. С., Рязанцева З. А., Лаврушин В. Ф. Строение и электронные взаимодействия в 10-арилден-9,10-дигидроантранолах-9	84
Уманский В. Э., Педаш Ю. Ф., Лузанов А. В. Альтернирование связей в хюккелевской модели и проблема ненулевого барьера вращения в длинных кумуленах	87
Иванов В. В. Комплекс программ для квантово-химических расчетов π -сопряженных систем с учетом электронной корреляции	91
Вариал Г. М., Бугаевский А. А., Буачидзе Н. С., Велюханова Т. К., Камимова О. Г., Кубракова И. В., Махарадзе Г. А., Холин Ю. В., Красовицкий А. В. Определение констант гидролитических равновесий по данным о растворимости гидроксидов Au (III), Pt (IV), Pd (II), Cu (II), Sb (III), Hg (II)	94
Перьков И. Г., Дрозд А. В., Арцебашев Г. В., Суарис Р. П. Использование модификаторов спектров поглощения при одновременном определении концентраций лантаноидов с пиридилазорцином	97