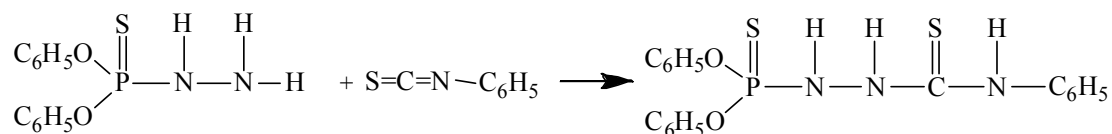


УДК 541.127/127.4

## КАТАЛІТИЧНИЙ ВПЛИВ ТРЕТИННИХ АМІНІВ І ПІРИДИНІВ НА РЕАКЦІЮ ГІДРАЗИДУ О,О-ДИФЕНІЛТІОФOSFORНОЇ КИСЛОТИ З ФЕНІЛІЗОТІОЦІАНАТОМ

Дослідженням взаємодії і вивченню кінетики реакції гідрозидів кислот фосфору з ізо- та ізотіоціанатами на даний час присвячена значна кількість робіт. Детально описано вплив температури і природи розчинників на швидкість і механізм реакції дифенілфосфінової і О,О-дифенілфосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом [1]. Продуктами цих реакцій є фосфоровмісні тіосемікарбази, які є цікавим об'єктом для медико-біологічних досліджень, оскільки у багатьох їх аналогів виявлена фармакологічна активність [2-4]. Нами був вивчений продукт реакції гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом (О,О-дифеніл-*N*-фенілкарбамотіоїлфосфорогідрозидотіоат) на предмет фізіологічної активності, доведена його ростостимулююча дія [5]. Подальші наші дослідження були спрямовані на пошук і кількісну оцінку впливу каталізаторів, які сприяють підвищенню швидкості реакції утворення О,О-дифеніл-*N*-фенілкарбамотіоїлфосфорогідрозидотіоату в бензолі.

Реакція між гідрозидом О,О-дифенілтіофосфорної кислоти і фенілізотіоціанатом проходить кількісно за схемою:



Реакція має другий порядок (перший за кожним реагентом). Константи швидкості реакції зберігають свою сталість в ході процесу при різних концентраціях вихідних речовин і в присутності продукту реакції [6].

Раніше було показано, що найбільший каталітичний вплив на досліджувану реакцію мають розчинники з високою основністю [7]. Відомо, що найбільш сильними органічними основами в неполярних протонінертних середовищах є третинні аміни і піридини. Крім того, ці сполуки є активними каталізаторами в реакціях гідрозидів дифенілфосфінової кислоти з фенілізотіоціанатом [8, 9]. Враховуючи це, нами вивчено кінетику реакції гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолному розчині в присутності цих сполук.

В табл. 1 представлені значення спостережуваних констант  $k_{\text{снот.}}$  і каталітичних констант  $k_{\text{кат.}}$  швидкості реакції при різних концентраціях каталізаторів (1-5).

Таблиця 1

**Результати дослідження кінетики реакції гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом при різних концентраціях третинних амінів, піридину і хіноліну як добавок до бензолу**

№ п/п	Каталізатор	Концентрація каталізатора, моль/л	$k_{\text{снот.}} \cdot 10^3$ , л/(моль·с)	$k_{\text{кат.}}$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)
1	N,N-Диметиланілін	0.0005	0.180 ± 0.07	0.168
		0.00075	0.226 ± 0.08	0.174
		0.002	0.438 ± 0.09	0.171
2	Триметиламін	0.0005	1.45 ± 0.05	2.71
		0.001	2.79 ± 0.11	2.69
		0.002	5.56 ± 0.17	2.73
3	Триетиламін	0.0005	1.64 ± 0.05	3.08
		0.001	3.21 ± 0.14	3.11
		0.002	6.26 ± 0.16	3.08
4	Хінолін	0.0005	1.67 ± 0.06	3.15
		0.001	3.22 ± 0.12	3.12
		0.002	6.46 ± 0.16	3.18
5	Піридин	0.001	3.33 ± 0.10	3.23
		0.0015	4.84 ± 0.16	3.16
		0.002	6.51 ± 0.23	3.21

Введення третинних амінів (1-3), хіноліну (4) і піридину (5) в реакційне середовище призводить до значного підвищення констант швидкості реакції, порівняно з некаталітичною реакцією в бензолі ( $k_{\text{бенз.}} = 0.0958 \cdot 10^{-3}$  л/(моль·с)). Встановлені константи швидкості  $k_{\text{снот.}}$  лінійно зростають з підвищенням

концентрації каталізаторів. Каталітична реакція має третій порядок (перший за кожним реагентом і каталізатором).

Використовуючи середні значення каталітичних констант швидкості  $k_{кат.сер.}$ , обчислена каталітична активність каталізаторів  $k_{кат.}/k_{бенз.}$  (табл. 2). Порівняння каталітичної активності третинних амінів (1-3), хіноліну (4), піридину (5) та електронодонорних розчинників, які вивчалися раніше (N,N-диметилформамід, трибутилфосфат, диметилсульфоксид та ін.), дозволяє стверджувати, що третинні аміни, і особливо піридин, є значно ефективнішими каталізаторами досліджуваної реакції.

Таблиця 2

**Каталітична активність третинних амінів, хіноліну і піридину в реакції гідразиду O,O-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолі і параметри основності**

№ п/п	Каталізатор	$k_{кат.сер.},$ л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)	$k_{кат.}/k_{бенз.},$ моль/л	$pK_a$ [10]	$B$ [11]
1	N,N-Диметиланілін	0.171 ± 0.0024	1785	5.15	422
2	Триметиламін	2.71 ± 0.028	28288	9.76	–
3	Триетиламін	3.09 ± 0.029	32255	10.65	650
4	Хінолін	3.15 ± 0.077	32881	4.90	494
5	Піридин	3.21 ± 0.022	33507	5.22	472

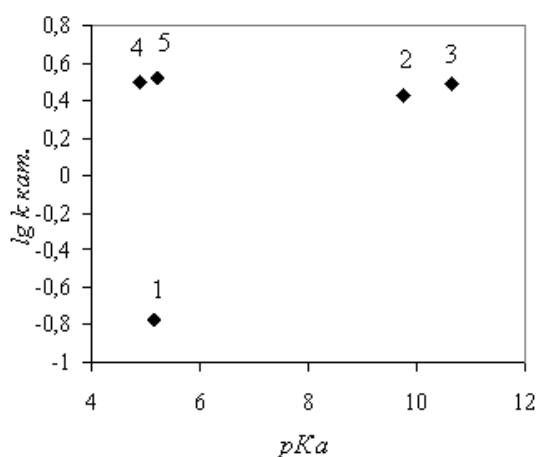


Рис. 1. Залежність  $lg k_{кат.}$  від  $pK_a$  для реакції гідразиду O,O-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолі в присутності третинних амінів, хіноліну і піридину

Розгляд впливу на перебіг каталітичної реакції іншого параметра основності каталізаторів – загальної основності Пальма  $B$ , (табл. 2) вказує на те, що між зростанням каталітичних констант швидкості реакції і зміною значень загальної основності каталізаторів також немає кореляції. Основність каталізаторів залежить від електронної густини на атомі нітрогену, тому їх каталітична активність повинна зростати зі збільшенням заряду на даному атомі (табл. 3).

Дані табл. 3 свідчать про те, що тенденція підвищення каталітичної активності зі зростанням негативного заряду на атомах нітрогену спостерігається в межах каталізаторів (1-3). Хінолін (4) і піридин (5) в цю загальну залежність не потрапляють, проте вищий негативний заряд нітрогену в піридині відповідає його вищій каталітичній активності, порівняно з хіноліном. Це дає підстави припустити, що залежність каталітичної активності досліджених каталізаторів від їх основності існує окремо в межах класів як третинних амінів, так і піридинових основ.

Таблиця 3

**Каталітична активність каталізаторів та величини зарядів на атомах нітрогену в молекулах, розраховані методом РМ 3 [12]**

№	Каталізатор	$k_{кат.}/k_{бенз.},$ моль/л	Заряд
1	N,N-Диметиланілін	1785	-0.001
2	Триметиламін	28288	-0.072
3	Триетиламін	32255	-0.080
4	Хінолін	32881	-0.059
5	Піридин	33507	-0.080

Для реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізотіоціанатом, яка каталізується третинними аліфатичними амінами, піридинами і N-піридинооксидами [13-15], кореляційні залежності  $\lg k_{кат.}$  від параметрів основності також відсутні. Це підтверджує те, що каталітичний вплив третинних амінів і піридинів на досліджувану реакцію, крім основності, обумовлений іншими факторами.

Розглянемо залежність каталітичної активності третинних амінів і піридинів від структурно-стеричної доступності їх каталітично активного центру, яким виступає нітроген. Як показано в табл. 2, найвищу каталітичну активність (33507 моль/л) проявляє піридин (5), який має стерично неускладнений каталітично активний центр, на відміну від хіноліну (4), який має екранований атом нітрогену. Його можна розглядати як стерично ускладнений піридин. Крім того, можна припустити, що наявність в молекулі хіноліну додаткового конденсованого ядра змінює його поляризованість.

Необхідно відзначити, що третинні аміни сильно відрізняються за активністю, що також зв'язано з їх просторовою будовою. Їх каталітична активність знижується в ряду триметиламін, триетилмін, N,N-диметиланілін.

Таким чином, можна зробити висновок, що каталітична активність третинних амінів і піридинів в досліджуваній реакції залежить, головним чином, від стеричної доступності активного центру каталізаторів.

### Експериментальна частина

Об'єктом дослідження була кінетика реакції гідразиду O,O-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолі з використанням третинних амінів і піридинів як каталізаторів.

Перед використанням гідразиду перекристалізували, фенілізотіоціанат переганяли у вакуумі. Розчинники очищували згідно з відомими методиками [16]. Всі використані речовини мали фізико-хімічні константи, які відповідають літературним.

Вихідна концентрація гідразиду O,O-дифенілтіофосфорної кислоти і фенілізотіоціанату складала по 0.00125 моль/л. Концентрація каталізаторів змінювалася від 0.0005 до 0.002 моль/л. Реакцію здійснювали у пробірках, які поміщали в ультратермостат при 25°C (точність регулювання температури  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ). Контроль за швидкістю реакції здійснювали за непрореагованим фенілізотіоціанатом.

Константи швидкості розраховували за формулою рівняння другого порядку. Каталітичні константи швидкості  $k_{кат.}$  визначали за допомогою лінійної залежності:

$$k_{кат.} = (k_{спост.} - k_{бенз.})/C,$$

де  $k_{спост.}$  — спостережувана константа швидкості II порядку;  $k_{бенз.}$  — константа швидкості II порядку для реакції в бензолі за відсутності каталізатора;  $k_{кат.}$  — константа швидкості каталітичної реакції;  $C$  — концентрація каталізатора.

Всі кореляційні рівняння розраховувалися за методом найменших квадратів. Оцінка точності одержаних результатів проводилася за методом математичної статистики (надійність 0.95) [17].

### РЕЗЮМЕ

Встановлена лінійна залежність констант швидкості реакції гідразиду O,O-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолі від концентрації каталізатора – третинних амінів і піридинів. Показано, що параметри їх основності практично не впливають на каталітичну активність, яка залежить, в основному, від структурно-стеричної доступності каталітично активного центру в молекулах третинних амінів і піридинів.

### РЕЗЮМЕ

Установлена линейная зависимость констант скорости реакции гидразида O,O-дифенилтиофосфорной кислоты с фенилизотиоцианатом в бензоле от концентрации катализатора – третичных аминов и пиридинов. Показано, что параметры их основности практически не влияют на каталитическую активность, которая преимущественно зависит от структурно-стерической доступности каталитически активного центра в молекулах третичных аминов и пиридинов.

### SUMMARY

The linear dependence between rate constant of reaction hydrazide of O,O-diphenylthiophosphoric acid with phenylisothiocyanate in benzene on concentration of tertiary amines and pyridines as catalysts was established. Parameters of their basicity don't affect on catalytic activity, which depends on structural and steric accessibility catalytically active centers in the molecules of tertiary amines and pyridines.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Овруцкий В. М. Гидразиды кислот фосфора / В. М. Овруцкий, Л. Д. Проценко // Усп. химии. 1986. – Вып. 4. – С. 652–678.
2. Пат. № 2067573, Российская Федерация, С07С337/06, А61К31/175. 1,4-Диарилтиосемикарбазиды, обладающие диуретической активностью / А. А. Цуркан., Л. Ю. Кулешова, Б. Ф. Самура, П. В. Тимошин (Российская

- Федерация); заявитель и патентообладатель Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова. – № 94017472/04; заявл. 13.05.1994; опубл. 10.10.1996, Бюл. № 20.
3. Дюсебаева М. А. Синтез, превращения и биологическая активность модифицированных производных гидразида, тиосемикарбазида пиперидилуксусной кислоты: автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.03 / М. А. Дюсебаева. – Алматы, 2008. – 21 с.
  4. Douglas A. Comparative joint actions of semicarbazide and thiosemicarbazide on induction of malformations and osteolathyrism in mixtures with benzoic hydrazide / A. Douglas, Ph. D. Dawson // *Teratogenesis, Cancerogenesis, Mutagenesis*. – 2005. – V. 13. – Is. 1. – P. 23–33.
  5. Іванець Л. М. Дослідження впливу О,О-дифеніл-*N*-фенілкарбамотіоїлфосфорогідразидотіоату на фізіологічну активність озимої пшениці / Л. М. Іванець, М. В. Чорна // *Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки*. – 2011. – № 1. – С. 87–90.
  6. Янчук М. І. Кінетика реакцій гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом в бензолі / М. І. Янчук, Л. М. Іванець // *Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія*. – 2003. – № 7. – С. 42–44.
  7. Бодров В. П. Дослідження каталітичного впливу електроннодонорних розчинників на реакцію утворення тісемикарбазида при взаємодії гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолному розчині / В. П. Бодров, Л. М. Іванець, М. І. Янчук // *Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки*. – 2005. – № 1. – С. 275–279.
  8. Янчук Н. И. Кинетика реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом в присутствии бензопиридинов / Н. И. Янчук // *Журн. общей химии*. – 1986. – Т. 56. – Вып. 4. – С. 813–817.
  9. Янчук Н. И. Влияние структуры третичных алифатических аминов на их каталитические свойства в реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом / Н. И. Янчук // *Журн. общей химии*. – 1991. – Т. 61. – Вып. 4. – С. 879–885.
  10. Perrin D. D. Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution / D. D. Perrin. – London, 1965. – 148 p.
  11. Коппель И. А. Параметры общей основности растворителей / И. А. Коппель, А. И. Паю. // *Реакц. способн. орган. соедин.* – 1974. – Т. 11. – Вып. 1. – С. 121–139.
  12. Stewart J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods IV: extension of MNDO, AM 1, and PM 3 to more main group elements / J. J. Stewart // *J. Comput. Chem.* – 1989. – V. 10, N. 2. – P. 209.
  13. Янчук Н. И. Кинетика реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом в присутствии бензопиридинов / Н. И. Янчук // *Журн. общей химии*. – 1986. – Т. 56. – Вып. 4. – С. 813–817.
  14. Янчук Н. И. Влияние структуры третичных алифатических аминов на их каталитические свойства в реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом / Н. И. Янчук // *Журн. общей химии*. – 1991. – Т. 61. – Вып. 4. – С. 879–885.
  15. Янчук Н. И. Сопоставление каталитической активности пиридинов и *N*-пиридиноксидов с их основностью / Н. И. Янчук, Л. Н. Иванец // *Журн. общей химии*. – 2002. – Т. 72. – Вып. 9. – С. 1542–1545.
  16. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
  17. Доерфель К. Статистика в аналитической химии / К. Доерфель. – М.: Мир, 1969. – 248 с.

*Поступило до редакції 26.04.2011 р.*

**А. Г. Ахметшин**

**Тернопільський національний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка**

УДК 543.257.1/2:543.3+ 65.012.2.001.5

## **АНАЛІЗ СПОСОБІВ ПРЕЗЕНТАЦІЇ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ В ЙОНОСЕЛЕКТИВНІЙ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ ПРИ ЧОТИРЬОХЧИННИКОВОМУ ПЛАНУВАННІ В СИСТЕМІ З ЧОТИРЬОХ ЕЛЕКТРОДІВ**

Головною проблемою при роботі з йоноселективними електродами, незважаючи на назву, є їх невелика селективність. Це особливо справедливо для електродів, які використовують для визначення катіонів лужних та лужноземельних металів. Щодо переваг застосування цих електродів, існує багато інформації в періодичній літературі і спеціальних монографіях [1-3]. Селективність намагаються підвищити створенням нових електродних систем на основі природних йонофорів, краун-ефірів, криптантів та інших електродноактивних речовин [3]. Оригінальний спосіб покращення селективності запропонував Віртанен [4] для аналізу трьоханіонної суміші за допомогою системи із трьох електродів і багаточинникового планування експерименту.

В серії наших робіт ми дослідили складніші чотирьохкомпонентні системи в різних варіаціях [5-15] з обробкою результатів за відомими методами [16, 17]. Математична обробка результатів аналізу такої системи при чотирьохчинниковому плануванні дає рівняння регресії, коефіцієнти яких дозволяють оцінювати селективність електродів та міжчинникову взаємодію, або взаємний вплив катіонів на величину електродного потенціалу досліджуваного електрода, і зв'язаного з ним параметру оптимізації – показника