

исследовании зависимости кинетики реакции электровосстановления  $O_2$  на угле А-3 от pH раствора [5] было установлено, что в интервале pH 0,3—14 поляризационные кривые имеют два тафелевских наклона:

$$b_1 = \frac{2,3RT}{F} \text{ и } b_2 = \frac{2 \cdot 2,3RT}{F}, \text{ причем переход от } b_1 \text{ к } b_2 \text{ наблюдается при}$$

потенциалах вблизи 0,8 В. Авторы работы [5] предположили, что изменение кинетики восстановления  $O_2$  на угле при потенциалах, положительнее 0,8 В, связано с присутствием на поверхности угля определенных форм оксидов. Близость величин  $b_1$  в щелочном растворе и  $b_1, b_2$  в кислом растворе для угля А-3 и катализаторов, полученных путем пиролиза СоТМФП и FeТМФП на угле А-3, указывает на то, что механизм электровосстановления  $O_2$  для этих катализаторов одинаков\*.

Таким образом, пиролиз СоТМФП и FeТМФП на угле позволяет получить катализатор, превосходящий по активности уголь А-3, особенно в кислой среде. Механизм реакции электровосстановления  $O_2$  в данном случае не меняется. На пиролизованных без носителя СоТМФП и FeТМФП механизм электровосстановления  $O_2$ , по-видимому, отличается от механизма этой реакции на исходных соединениях.

1. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами.— М.: Наука, 1982.—166 с.
2. Радюшкина К. А., Буриштейн Р. Х., Березин Б. Д. Восстановление кислорода на угле, активированном фталоцианинами железа и кобальта.— Электрохимия, 1973, 19, № 3, с. 410—412.
3. А. с. 542416 (СССР). Способ изготовления кислородного электрода топливного элемента / О. А. Левина, К. А. Радюшкина.— Оpubл. в Б. И., 1977, № 27.
4. Radjushkina K. A.  $N_4$ -complexes and high-molecular compounds on their basis as electrocatalyst of processes involving oxygen containing particles.— J. Res. Catal. Hokkaido Univ., 1982, 30, N 3, p. 155—165.
5. Кислородная реакция на углеродных материалах. Влияние pH раствора на электровосстановление кислорода на активированном угле / И. А. Кукушкина, Г. В. Штейнберг, М. Р. Тарасевич, В. С. Багоцкий.— Электрохимия, 1981, 17, № 2, с. 234—240.
6. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах / Г. В. Штейнберг, И. А. Кукушкина, В. С. Багоцкий, М. Р. Тарасевич.— Там же, 1979, 15, № 5, с. 527—532.
7. Макрокинетика процессов в пористых средах / Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков.— М.: Наука, 1971.—364 с.

Ин-т электрохимии АН СССР, Москва  
Ин-т общ. и неорг. химии АН УССР, Киев

Поступила 05.07.84

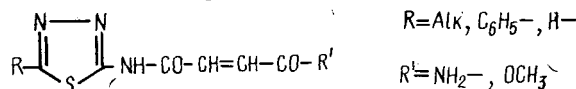
УДК 543.253:547.7.462:577.15/17

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРИЛАМИДОВ БУТЕНДИОВОЙ КИСЛОТЫ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В. А. Шаповалов, В. П. Черных, В. И. Кабачный, Е. М. Сопельник

Применение принципа линейности свободных энергий к величинам полярографических потенциалов полуволн ( $E_{1/2}$ ) позволяет установить определенное соответствие между  $E_{1/2}$  и реакционной способностью органических соединений и на основании этого оценить некоторые детали их строения.

Продолжая исследования в области изучения реакционной способности производных дикарбоновых кислот [1], мы изучили электрохимическое восстановление гетериламидов бутендиовой кислоты строения



\* Согласно предварительным данным зависимость скорости реакции электровосстановления  $O_2$  от pH на этих катализаторах такая же, как на угле А-3,  $dE/dpH = -50$  мВ в области первого и второго наклонов.

чтобы определить количественные параметры этого процесса ( $E_{1/2}$ ), влияние на них заместителей и установить способность тиadiaзольного кольца к передаче электронных влияний. Наряду с этим сопоставлена величина  $E_{1/2}$  с индексами различных фармакологических эффектов данных соединений.

**Корреляционный анализ полярографических данных гетериламидов бутендиовой кислоты и их модельных соединений в диметилформамиде  $R-NH-NHCOCH=CHCO-R'$**

Номер соединения	R	Nt	R'	$E_{1/2}^I$ , В	$E_{1/2}^{II}$ , В	Корреляционное уравнение**	r	S
1	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		NH <sub>2</sub>	1,24	1,89	$E_{1/2}^I = (0,10 \pm 0,01)\sigma^* - 1,20 \pm 0,01$	0,993	0,043
2	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		NH <sub>2</sub>	1,23	1,88			
3	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		NH <sub>2</sub>	1,22	1,93			
4	CH <sub>3</sub>		NH <sub>2</sub>	1,21	1,94			
5	H		NH <sub>2</sub>	1,36	1,92			
6*	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		NH <sub>2</sub>	1,10	1,77			
7	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		OCH <sub>3</sub>	1,20	1,78	$E_{1/2}^I = (0,09 \pm 0,01)\sigma^* - 1,20 \pm 0,01$	0,992	0,048
8	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		OCH <sub>3</sub>	1,22	1,80			
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		OCH <sub>3</sub>	1,20	1,79			
10	H		OCH <sub>3</sub>	1,33	1,83			
11*	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		OCH <sub>3</sub>	1,14	1,70			
12	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		NH <sub>2</sub>	1,67	1,84	$E_{1/2}^I = (0,15 \pm 0,01)\sigma^* - 1,62 \pm 0,01$	0,989	0,069
13	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		NH <sub>2</sub>	1,64	1,82			
14	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		NH <sub>2</sub>	1,62	1,75			
15	CH <sub>3</sub>		NH <sub>2</sub>	1,61	1,86			
16	H		NH <sub>2</sub>	1,57	1,74			

\* Наблюдаются третьи волны: у соединения 6 при  $-2,50$  В, у соединения 11 при  $-2,48$  В; \*\* значения  $\sigma^*$  взяты из [4, 5];  $E_{1/2}$  измерены с погрешностью 1 %, что было оценено по числу измерений этой величины ( $n=7$ ) при  $\alpha=0,95$ .

Значения потенциалов полуволн ( $E_{1/2}^I$ ,  $E_{1/2}^{II}$ ) и параметры корреляционного анализа полярографических данных приведены в таблице ( $r$  — коэффициент корреляции;  $s$  — стандартное отклонение). Видно, что электрохимическое восстановление большинства веществ сопровождается появлением на полярограммах двух четко разделенных волн. При этом разница в потенциалах полуволн первой ( $E_{1/2}^I$ ) и второй ( $E_{1/2}^{II}$ ) волн восстановления ( $\Delta E_{1/2}$ ) гетериламидов бутендиовой кислоты (соединения 1—11) составляет  $\geq 0,50$  В.

Учитывая ароматические свойства 1,3,4-тиadiaзольного цикла и способность передавать электронные влияния [2], нетрудно было предположить, что исключение из структуры деполаризатора этого фрагмента приведет к существенному затруднению его восстановления. С этой целью был синтезирован и изучен ряд модельных соединений (12—16), в структуре которых отсутствовал гетероцикл:  $R-NH-CO-CH=CH-CO-NH_2$  ( $R=H, Alk$ ).

Как и следовало ожидать, значения  $E_{1/2}$  модельных веществ лежат в более катодной области потенциалов (от  $-1,57$  до  $-1,67$  В), чем у соответствующих гетерилпроизводных бутендиовой кислоты (соединения 1—5) (от  $-1,21$  до  $1,36$  В), а  $\Delta E_{1/2}$  модельных структур не превышала 0,25 В. Сам характер восстановления и морфология полярограмм существенно не изменяется. Это указывает на идентичность механизма восстановления изученных соединений, связанного в первую очередь с восстановлением системы сопряженных связей двух СО-групп ацильного фрагмента, что позволяет количественно оценить электронную проводимость тиadiaзольного гетероцикла, включенного в систему сопряженных связей по 2-му и 5-му положениям.

Используя полярографические реакционные константы  $\rho_\pi$  для серии соединений 1—5 ( $\rho_{\pi_1}$ ) и 12—16 ( $\rho_{\pi_2}$ ), был оценен трансмиссионный фактор  $z = \frac{\rho_{\pi_1}}{\rho_{\pi_2}}$  тиadiaзольного кольца, который составил величину 0,66.

Высокое значение  $z$  указывает на достаточно хорошую проводимость этим гетероциклом электронных влияний. В связи с этим уместно отметить способность тиadiaзольного фрагмента к амидо-имидной таутомерии [3]:



По-видимому, это свойство зависит от природы заместителя R и оказывает существенное влияние на электрохимическую реакционную способность деполаризаторов. Так, при отсутствии заместителя в 5-м положении 1, 3, 4-тиadiaзола (соединения 5 и 10) потенциал полуволны первой волны имеет более катодное значение, чем для других производных (поэтому данные по этим соединениям не включены в корреляцию). Очевидно, введение заместителя дестабилизирует гетероцикл, что усиливает возможность таутомеризации и приводит к образованию рядом с реакционным центром азометиновой группы, облегчающей восстановление деполаризатора на первой стадии.

На второй стадии восстановления указанная закономерность не проявляется, что объясняется нарушением цепи сопряжения в промежуточном продукте восстановления. Интересным является сопоставление электрохимической реакционной способности с биологическими свойствами гетериламидов бутендиовой кислоты, так как известно, что в ряде случаев биохимические процессы определяются стадией переноса электронов.

Таким образом, определены потенциалы полуволн электрохимического восстановления гетериламидов бутендиовой кислоты и модельных соединений в диметилформамиде, на основании которых проведен корреляционный анализ полярографических данных, рассчитан трансмиссионный фактор 1, 3, 4-тиadiaзольного кольца и осуществлена предварительная оценка биологической активности изученных соединений с использованием показателя их электрохимической реакционной способности.

Техника классических полярографических измерений, подготовка растворов, очистка диметилформамида и фоновой соли описаны ранее [1]. Число электронов приблизительно оценивали по стандартным растворам 9, 10-антрахинона с учетом различия молекулярных масс деполаризаторов и без учета различий в геометрии молекул и химизма их взаимодействия с растворителем. Частота переключения коммутаторным методом составляла 10 Гц.

Производные 5-R-2(1, 3, 4-тиadiaзолил)амидов бутендиовой кислоты синтезированы по [6], а их чистота подтверждена данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии.

1. Исследование полярографического поведения биологически активных производных 5-метил-2-(1,3,4-тиadiaзолил)сукцинаминовой кислоты в диметилформамиде / В. А. Шаповалов, В. И. Кабачный, П. А. Безуглый и др. — Журн. общ. химии, 1982, 52, № 2, с. 404—407.
2. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. — М.: Высш. шк., 1978. — 560 с.
3. О таутомерной форме некоторых производных гетероциклических соединений / Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, Н. М. Воронина, В. В. Кушкин. — Журн. физ. химии, 1957, 31, № 8, с. 1745.
4. Пространственные эффекты в органической химии / Под ред. А. Н. Несмеянова. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960. — 719 с.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 543 с.
6. Синтез і біологічна активність похідних гетериламідів фумарової кислоти / В. П. Черних, О. М. Сопельник, В. І. Кабачний та ін. — Фармац. журн., 1983, № 5, с. 26—29.

Харьк. фармацевт. ин-т

Поступила 09.07.84