

исследовании зависимости кинетики реакции электровосстановления O_2 на угле А-3 от рН раствора [5] было установлено, что в интервале рН 0,3—14 поляризационные кривые имеют два тафелевских наклона: $b_1 = \frac{2,3RT}{F}$ и $b_2 = \frac{2 \cdot 2,3RT}{F}$, причем переход от b_1 к b_2 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 металлопорфирина-ми.— М.: Наука, 1982.—166 с.
2. Радюшкина К. А., Бурштейн 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.— Опубл. в Б. И., 1977, № 27.
4. Radjushkina K. A. N₄-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 рН 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 неорган. химии АН УССР, Киев

Поступила 05.07.84

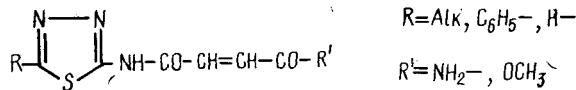
УДК 543.253:547.7.462:577.15/17

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 рН на этих катализаторах такая же, как на угле А-3, $\partial E/\partial \text{pH} = -50 \text{ мВ}$ в области первого и второго наклонов.

чтобы определить количественные параметры этого процесса ($E_{1/2}$), влияние на них заместителей и установить способность тиадиазольного 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 $R-\text{Ht}-\text{NHCOCH}=\text{CHCO}-R'$

Номер соединения	R	Ht	R'	$E_{1/2}^I$, В	$E_{1/2}^{II}$, В	Корреляционное уравнение**	r	s
1	<i>t</i> -C ₃ H ₇		NH ₂	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 ₄ H ₉		NH ₂	1,23	1,88			
3	<i>n</i> -C ₃ H ₇		NH ₂	1,22	1,93			
4	CH ₃		NH ₂	1,21	1,94			
5	H		NH ₂	1,36	1,92			
6*	C ₆ H ₅		NH ₂	1,10	1,77			
7	<i>n</i> -C ₄ H ₉		OCH ₃	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>t</i> -C ₄ H ₉		OCH ₃	1,22	1,80			
9	C ₂ H ₅		OCH ₃	1,20	1,79			
10	H		OCH ₃	1,33	1,83			
11*	C ₆ H ₅		OCH ₃	1,14	1,70			
12	<i>t</i> -C ₃ H ₇		NH ₂	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 ₄ H ₉		NH ₂	1,64	1,82			
14	<i>n</i> -C ₃ H ₇		NH ₂	1,62	1,75			
15	CH ₃		NH ₂	1,61	1,86			
16	H		NH ₂	1,57	1,74			

* Наблюдаются третий волны: у соединения 6 при $-2,50$ В, у соединения 11 при $-2,48$ В; ** значения σ^* 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-тиадиазольного цикла и способность передавать электронные влияния [2], нетрудно было предположить, что исключение из структуры деполяризатора 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: $R-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ($R=\text{H, Alk}$).

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 CO-групп ацильного фрагмента, что позволяет количественно оценить электронную проводимость тиадиазольного гетероцикла, включенного в систему сопряженных связей по 2-му и 5-му положениям.

Используя полярографические реакционные константы ρ_{π} для серии соединений 1—5 (ρ_{π_1}) и 12—16 (ρ_{π_2}), был оценен трансмиссионный фактор $z = \frac{\rho_{\pi_1}}{\rho_{\pi_2}}$ тиадиазольного 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 тиадиазольного фрагмента к амидо-имидной таутомерии [3]:



По-видимому, это свойство зависит от природы заместителя R и оказывает существенное влияние на электрохимическую реакционную способность деполяризаторов. Так, при отсутствии заместителя в 5-м положении 1, 3, 4-тиадиазола (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 деполяризатора 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-тиадиазольного 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 приближенно оценивали по стандартным растворам 9, 10-антрахинона с учетом различия молекулярных масс деполяризаторов 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-тиадиазолил)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-тиадиазолил)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.: Вышш. 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. инт

Поступила 09.07.84