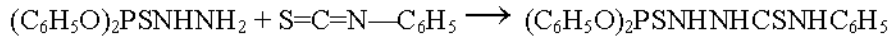


УДК 547.234.1:547.241:541.127

ВПЛИВ ДОНОРНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ ТІОСЕМИКАРБАЗИДІВ

З метою дослідження впливу розчинників на процес утворення фосфоровмісних тіосемикарбазидів нами вивчена кінетика реакцій гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в донорних розчинниках (I – VII) при 25°C. Взаємодія гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом описується приведеною нижче схемою.



Досліджена реакція підпорядковується кінетичному рівнянню другого порядку, оскільки константи швидкості, що розраховані за цим рівнянням, не змінюються в ході процесу. Константи швидкості реакцій і параметри розчинників приведені в таблиці.

Таблиця

Константи швидкості (k) реакції гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в донорних розчинниках при 25°C і параметри розчинників

№ розчинника	Розчинник	$k \cdot 10^3$, л/(моль·с)	ε [1, 2]	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$	pK_{HB} [3]	DN [2, 4]	B [2, 5]
I	Бензол	0.0958±0.0029	2.28	0.230	-0.29	0.1	48
II	Толуол	0.131±0.013	2.38	0.239	—	—	58
III	Ацетонітрил	0.691±0.025	37.5	0.480	0.90	14.1	160
IV	Етилацетат	0.815±0.026	6.02	0.385	1.09	17.1	181
V	N,N-Диметилформамід	4.63±0.17	36.7	0.480	2.06	26.6	291
VI	Трибутилфосфат	7.24±0.31	6.78	0.397	2.24	23.7	336
VII	Диметилсульфоксид	10.2±0.5	48.9	0.485	2.53	29.8	362

Як видно з таблиці, найнижча швидкість реакції спостерігається в розчинниках, які відносяться до ароматичних вуглеводнів (I–II). Найбільш висока швидкість реакції – в оксиген- і нітрогеновмісних розчинниках (III–VII). Вони є хорошими акцепторами атомів водню при утворенні водневих зв'язків в донорно-акцепторних комплексах. Утворення достатньо міцних водневих зв'язків типу N—H...O(N) підвищує електронну густину на атомі нітрогену аміної групи гідразиду, а, відповідно, і його нуклеофільну здатність. Цим і пояснюється висока швидкість реакцій в цих розчинниках. Ароматичні ядра бензолу (I) і толуолу (II), як відомо, здатні проявляти нуклеофільні властивості, але утворюють лише слабкі водневі зв'язки з протонодонорними реагентами. Тому в цих розчинниках швидкість реакції низька.

При наявності між молекулами реагентів і розчинника лише електростатичної взаємодії звичайно спостерігається лінійна залежність між логарифмами констант швидкості реакції і величиною $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, яка є мірою неспецифічної сольватації [3, 6]. Однак, як видно із рівняння Кірквуда [1], у вивчених розчинниках задовільної кореляції не існує [рівняння (1)].

$$\lg k = (-5.32 \pm 1.29) + (6.42 \pm 3.24)[(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)];$$

$$n = 7, r = 0.263, s = 0.866. \quad (1)$$

Відсутність кірквудівської залежності для всіх досліджених розчинників свідчить про вплив на даний процес і інших факторів, зокрема специфічної сольватації. Специфічна взаємодія в подібних реакціях зумовлена утворенням донорно-акцепторних комплексів за рахунок атомів водню гідразиду і нуклеофільними центрами молекул розчинника [7].

Проведений у зв'язку з цим аналіз даних показав, що константи швидкості реакцій змінюються симбатно здатності розчинників до утворення водневого зв'язку, яка характеризується величиною pK_{HB} [3]. Дійсно, між логарифмами констант швидкості реакцій і константами pK_{HB} розчинників має місце кореляція (2).

$$\lg k = (-3.62 \pm 0.22) + (0.575 \pm 0.130)pK_{HB};$$

$$n = 6, r = 0.775, s = 0.300. \quad (2)$$

Важливою характеристикою донорних розчинників є їх донорне число (DN), запропоноване Гутманом [4], яке характеризує загальну величину взаємодії розчинника з акцепторною молекулою. Залежність констант швидкості досліджених реакцій від донорних чисел розчинників описується рівнянням (3).

$$\lg k = (-4.09 \pm 0.17) + (0.0695 \pm 0.0081)DN; \\ n = 6, r = 0.974, s = 0.195. \quad (3)$$

Кількісною оцінкою нуклеофільної сольватуючої здатності розчинників може служити їх загальна основність за Коппелем-Пальмом, яка виражається величиною B [5]. Залежність між величинами $\lg k$ і константами загальної основності B описується рівнянням (4).

$$\lg k = (-4.26 \pm 0.042) + (0.00636 \pm 0.00018)B; \\ n = 7, r = 0.998, s = 0.056. \quad (4)$$

Наявність кореляційних залежностей (2-4) дає підстави вважати, що основний вклад в підвищення швидкості реакцій в донорних розчинниках вносить нуклеофільне сприяння протіканню реакцій. Цей висновок підтверджує, в свою чергу, і той факт, що константи швидкості не корелюють з функцією Кірквуда $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Отже, ми спостерігаємо один і той же характер зміни швидкості реакцій як від величин DN і B , так і від pK_{HB} . Звідси випливає, що вплив вивчених розчинників на процес утворення фосфоровмісних тіосемикарбазидів визначається їх електронодонорними властивостями і, головним чином, їх здатністю до утворення водневих зв'язків.

Експериментальна частина

Методика кінетичних досліджень аналогічна описаній раніше [8]. Кінетичні вимірювання проводили при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Вихідна концентрація реагентів складала 0.00125 моль/л. Точність одержаних результатів оцінювали за допомогою методів математичної статистики (довірлива імовірність 0.95) [9].

Гідразид *О,О*-дифенілтіофосфорної кислоти синтезували із відповідного хлорангідриду і гідразингідрату і очищали за методиками [10, 11]. Фенілізоціанат переганяли у вакуумі безпосередньо перед використанням. Бензол готували, як вказано в роботі [12]. Толуол марки Ч обробляли концентрованою сульфатною кислотою, промивали водою, розчином гідроксиду натрію, сушили хлоридом кальцію і фракціонували над натрієм. Ацетонітрил марки ЧДА 3 год. кип'ятили з пентаоксидом фосфору, а потім двічі переганяли щоразу над свіжою порцією P_2O_5 , третій раз переганяли без осушувача. Етилацетат марки Ч промивали насиченим водним розчином хлориду натрію, після чого протягом тижня сушили сульфатом магнію, потім двічі переганяли над P_2O_5 і третій раз без осушувача. *N,N*-Диметилформамід марки Ч 3 – 4 год. витримували при пониженому тиску в атмосфері азоту для видалення летких амінів, відганяли першу фракцію і кип'ятили 2 год. з гексаметилендіізоціанатом (10 мл/л), після чого тричі фракціонували на ректифікаційній колонці з відбором фракції, яка кипить при 55°C (20 мм рт. ст.). Трибутилфосфат марки Ч очищали перегонкою у вакуумі. Диметилсульфоксид марки Ч переганяли при пониженому тиску над оксидом барію, а потім двічі без осушувача; першу і останню фракції відкидали. Всі використані речовини мали фізико-хімічні константи, які відповідають літературним.

РЕЗЮМЕ

Показано, що вплив розчинників на процес утворення фосфоровмісних тіосемикарбазидів обумовлений їх електронодонорними властивостями і їх здатністю до утворення водневих зв'язків з молекулою гідразиду.

РЕЗЮМЕ

Показано, что влияние растворителей на процесс образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов обусловлено их электронодонорными свойствами и их способностью к образованию водородных связей с молекулой гидразида.

SUMMARY

It was shown that influence of solvents on the process of formation of phosphour-contained thiosemicarbazides is caused by their electronodonor properties and mainly their ability to formation of hydrogen bonds with molecule of hydrazide.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. - 360 с.
2. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Взаимозависимость между основностью донорных растворителей и теплотами их смешения с хлороформом // Укр. хим. журн. - 1980. - Т. 46. - № 1. - С. 83-88.
3. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. - 258 с.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. - 222 с.
5. Коппель И.А., Паю А.И. Параметры общей основности растворителей // Реакц. способн. орган. соедин. - 1974. - Т. 11. - Вып. 1. - С. 121 - 138.
6. Reichardt D.C. // Angew. Chem. - 1965. - Bd 77. - № 1. - S. 30.
7. Янчук Н.И. Исследование влияния среды на процесс образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1994. - Т. 64. - Вып. 10. - С. 1625-1628.
8. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 44. - Вып. 11. - С. 2424 - 2432.
9. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.
10. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С. 2194 - 2198.
11. Klement R., Knollmüller K.O. // Chem. Ber. - 1960. - Bd 93. - S. 1088-1092.
12. Янчук М.І., Шандрук Р.М., Лучейко І.Д., Олійник Ю.О. Вплив розчинника і параметра розчинника S на процес утворення семикарбазидів // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2000. - Вип. 4. - С. 24-29.

Поступило до Редакції 19.05.2004 р.

А.Є. Демид, Д.О. Польовий, А.Г. Ахметшина**,
А.Г. Ахметшин, В.І. Супрунович****

**Тернопільська державна медична академія*

***Тернопільський державний політехнічний університет*

****Український державний хіміко-технологічний університет*

УДК 541.49

ЕЛЕКТРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ (II) І НІКОЛУ (II) ПРИ ЇХ ОДНОЧАСНІЙ ПРИСУТНОСТІ В ОБ'ЄКТАХ АНАЛІЗУ

Існує велика кількість природних і антропогенних об'єктів у яких купрум і нікол присутні разом. Сплави цих металів мають цікаві і цінні властивості і широко застосовуються у практичній діяльності людини [1]. Їх катіони є у природній воді, хоча вміст залежить від віддаленості взятої проби до промислового об'єкта. У той же час ця проблема є дуже гострою, оскільки підвищений вміст ніколу і купруму у воді погіршує санітарно-гігієнічні характеристики останньої [2], тому їх визначення має надзвичайно велике значення. Сьогодення характеризується існуванням багатьох точних, чутливих і специфічних методів визначення практично всіх існуючих елементів у різноманітних об'єктах. Сучасні методи аналізу за більшістю критеріїв значно перевищують ті, які називають класичними. Всі сучасні методи базуються на використанні складних і дорогих приладів, що безумовно обмежує їх поширення. Тому розвиток аналітичної хімії повинен відбуватись паралельно двома шляхами: 1- створення нових апаратних методів, апаратури, реагентів; 2- вдосконалення вже існуючих методів. В останньому випадку успіх залежить від знаходження невідкритих раніше особливостей аналітичних реагентів і механізмів реакцій, покладених в основу аналітичних визначень. Враховуючи стрімкий розвиток комп'ютерних технологій, вражаючи досягнення у створенні нової аналітичної апаратури, нових аналітичних реагентів і природне прагнення дослідників бути причетними до усього нового, можливості старих аналітичних реагентів часто лишаються невичерпаними. Саме тому в даній роботі вивчено деякі особливості взаємодії купруму (II) з діетилдитіокарбаматом натрію з метою створення нового способу одночасного визначення купруму і ніколу в їх сумішах без розділення за допомогою амперометрії.

Експериментальна частина