



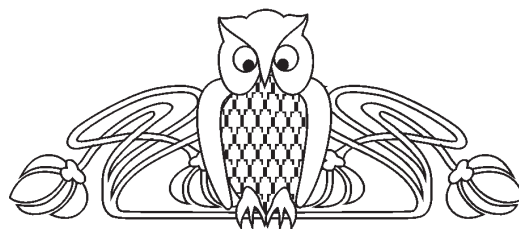
- [1,2,4]triazines and Tetrazolo[1,5-a]pyrimidines // J. Org. Chem. 2010. Vol. 75. P. 8487–8497.
2. Yu W., Goddard C., Clearfield E., Mills C., Xiao T., Guo H., Morrey J. D., Motter N. E., Zhao K., Block T. M., Cuconati A., Xu X. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Triazolo-pyrimidine Derivatives as Novel Inhibitors of Hepatitis B Virus Surface Antigen (HBsAg) Secretion // J. Med. Chem. 2011. №. 54. P. 5660–5670.
 3. Alkorta I., Blanco F., Elguer J. The azido-tetrazole tautomerism in azoles and its relationships with aromaticity and NMR properties // Tetrahedron. 2010. № 66. P. 5071–5081.
 4. Иванов Б. М. Исследование конденсированных тетразолов и азидов в качестве стабилизаторов галогенидсеребряных фотографических эмульсий : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1964. 21 с.
 5. Матвеева А. А., Поплевина Н. В., Борисова Н. О., Кривенько А. П. Трехкомпонентный синтез тетразолопиримидинов, аннелированных карбоциклами С6-С8 // ХГС. 2012. № 12. С. 2000–2002.
 6. Матвеева А. А., Борисова М. Ю., Бойко В. С., Кривенько А. П. Синтез, пути образования и изомеризация тетразолохиназолинов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 4. С. 24–27.

УДК 547.551.2 (544.18)

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ДИ- И ТРИФЕНИЛАМИНОВ

Н. А. Бурмистрова, С. П. Муштакова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: naburmistrova@mail.ru



Приведены результаты квантовохимического изучения геометрических характеристик молекул сульфопроизводных ди-, трифениламинов в приближении MP2/6-31G(d,p), а также экспериментальное и теоретическое исследование ИК-спектров соединений данного ряда. На примере трифениламина (ТФА) и трифениламин-4-сульфо кислоты (ТФАСК) показано, что вид теоретически рассчитанных колебательных спектров хорошо согласуется с экспериментальными данными. Наличие линейных зависимостей между рассчитанными и экспериментальными значениями частот спектральных полос ТФА и ТФАСК позволяет теоретически предсказывать их вид и проводить отнесение полос в экспериментальных спектрах подобных соединений. Сравнение теоретически рассчитанных колебательных спектров ряда сульфопроизводных ди- и триариламинов показывает их сходство и хорошее согласие с известными закономерностями. **Ключевые слова:** ароматические амины, инфракрасные спектры, теоретическое изучение, квантовая химия.

Quantum Chemical and Infrared Spectrometric Studies Sulfoderivatives Di- and Triphenylamines

N. A. Burmistrova, S. P. Mushtakova

The result of quantum-chemical studying of geometric characteristics for aromatic amine sulfoderivatives at MP2/6-31G(d,p) as well as experimental and theoretical investigation of IR spectra of these compounds are presented. It was shown for triphenylamine (TPhA) and triphenylamine-4-sulfonic acid (TPhASA) that theoretical vibrational spectrum was in good agreement with experimental data. The obtained linear regression between experimental and theoretical value of spectrum bands of TPhA and TPhASA allows

predict spectrum form and carry out the assignment of the bands in the experimental spectra of such compounds. Comparison of theoretically calculated vibrational spectra of a number of sulfonic di- and triphenylamines showed their similarities and good agreement with the known laws.

Key words: aromatic amine, experimental and theoretical infrared spectrum, theoretical investigation, quantum chemistry.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-8-13

При решении аналитических задач определенный интерес представляют реакции окисления ди- и трифениламинов. Среди положительных свойств соединений этого ряда можно отметить: 1) высокие значения их окислительно-восстановительных потенциалов, что значительно сужает круг возможных окислителей и, как следствие, увеличивает селективность аналитических реакций; 2) слабо выраженные основные свойства ди- и особенно трифениламинов, что позволяет проводить реакции в растворах, в которых ариламины находятся в молекулярных формах. Кроме того, механизм реакций окисления этой группы соединений характеризуется меньшим разнообразием продуктов взаимодействия по сравнению с монофениламинами, что позволяет снизить мешающее действие побочных процессов. Использование сульфопроизводных ди- и трифениламинов дает



возможность проводить реакции с их участием в водных средах, что позволяет сохранять тонкие эффекты заместителей в отличие от традиционно используемых реакций в кислых средах, где эти свойства нивелируются. При этом немаловажным фактом является индуктивный характер сульфогруппы, которая оказывает влияние только на близлежащие атомы и, следовательно, реакционная способность удаленных центров молекул сохраняется.

Теоретическое изучение строения и электронных характеристик молекул ди- и трифениламинов позволило предсказать высокие аналитические характеристики N-метилдифениламин-4-сульфокислоты и трифениламин-4-сульфокислоты и разработать высокоэффективные методики спектрофотометрического определения ряда элементов на их основе [1–3]. В то же

время ИК-спектроскопическое исследование этой группы соединений ранее не проводилось.

Теоретическое и экспериментальное исследование колебательных спектров молекул играют важное значение при изучении отдельных классов соединений. С одной стороны, изучение ИК-спектров позволяет получить дополнительную информацию о структурных особенностях молекул и выявить закономерности, характерные для отдельных рядов веществ [4]. С другой стороны, ИК-спектроскопия применяется как для подтверждения состава и структуры новых синтезированных соединений, так и в аналитических целях при контроле различных объектов.

В связи с этим целью данной работы явилось экспериментальное и теоретическое изучение ИК-спектров ряда сульфопроизводных ди- и трифениламинов, представленных на рис. 1.

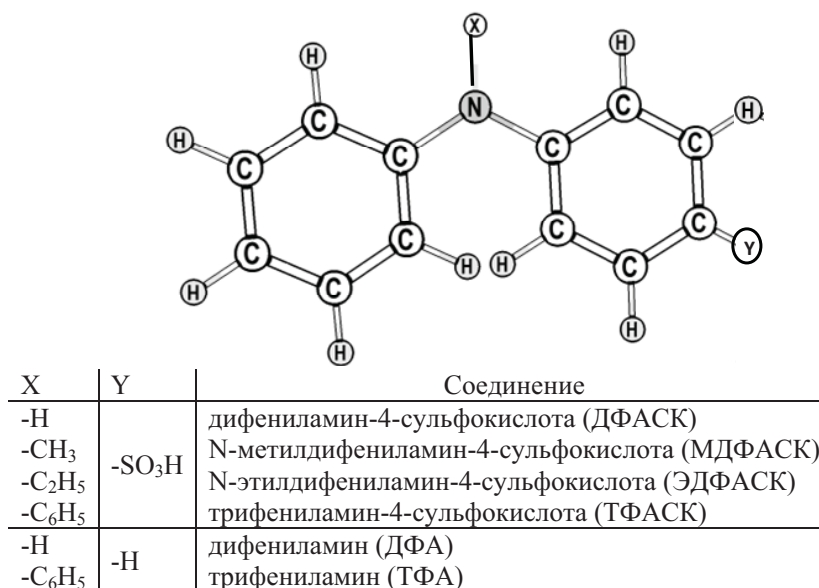


Рис. 1. Вид исследуемых молекул

ИК-спектроскопическое исследование ТФАСК и ЭДФАСК, а также реагентов, использованных в качестве прекурсоров, – ТФА и ДФА соответственно, проводили с целью установления строения новых синтезированных соединений [2, 3]. ИК-спектры веществ регистрировали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ в таблетке KBr на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1201 (Россия).

Квантовохимический расчет геометрии сульфопроизводных ариламинов проводили в приближении MP2/6-31G(d,p) с использованием программного пакета Firefly 8.0 [5]. Отсутствие отрицательных значений в Гессiane использо-

вали для подтверждения отнесения полученных структур к равновесным конформерам.

Строение аминогруппы в молекулах ди- и триариламинов отражает компромисс между планарной конфигурацией более выгодной для максимального взаимодействия π-электронов фенильных колец с неподеленной электронной парой (НЭП) атома азота и пирамидальной конфигурацией, позволяющей уменьшить пространственное отталкивание между заместителями у атома азота и его НЭП. В табл. 1 приведены геометрические параметры, позволяющие сравнить степень непланарности аминогрупп в исследуемых соединениях.



Таблица 1

Некоторые геометрические параметры молекул ароматических аминов

| Вещество | C _{Ar} -N, Å | Сумма углов у атома N, град | Торсионный угол | | |
|----------|-----------------------|-----------------------------|---|--|--|
| | | | C _{Ar} NC _{Ar} X*, град | C _{Ar} NC _{Ar} C, град | CC _{Ar} NC _{Ar} , град |
| ДФАСК | 1.391**/1.406 | 356.6 | 158.0 | 49.6 | 5.2 |
| МДФАСК | 1.394/1.430 | 355.2 | 148.9 | 50.8 | 33.4 |
| ЭДФАСК | 1.389/1.419 | 359.9 | 175.3 | 50.9 | 20.7 |
| ТФАСК | 1.401/1.419 | 360.0 | 179.9 | 45.5 | -149.9 |

Примечание. * X=H - ДФАСК, X=C - ТФАСК; ** длина связи C_{Ar}-N для фенильного кольца с SO₃H-группой.

Длины связей C_{Ar}-N в молекулах ДФАСК и ЭДФАСК близки к связям в анилине (1.39–1.40 Å) и несколько больше в молекулах МДФАСК и ТФАСК. Эти значения занимают промежуточное положение между соответствующими характеристиками в триметилаmine (1.47 Å) и азотсодержащих гетероциклах (1.34–1.35 Å). Таким образом, уменьшение длины C_{Ar}-N в ряду МДФАСК > ТФАСК > ДФАСК ≈ ЭДФАСК отражает увеличение вклада π-сопряжения между НЭП атома азота и фенильными кольцами.

Уменьшение валентного угла C_{Ar}NC_{Ar} в ряду ДФАСК > ТФАСК > ЭДФАСК > МДФАСК в целом свидетельствует об увеличении вклада пространственного отталкивания между заместителями у атома азота и его НЭП. Исключение составляет высоко симметричная (C₃) плоская молекула ТФАСК, для которой пространственное отталкивание трех объемных фенильных заместителей отражается в большей длине связей C_{Ar}-N и пропеллерообразном расположении фенильных колец. В то же время сумма валентных углов атома азота не равна 360° у других ариламинов и уменьшается в ряду ДФАСК ≈ ЭДФАСК <

< МДФАСК. Такая же закономерность наблюдается и для выхода атомов Н (ДФАСК) и атомов С алкильных групп (МДФАСК, ЭДФАСК) из плоскости CNC. Таким образом, наиболее сильно пирамидальность связей у атома азота выражена в молекуле МДФАСК, что, вероятно, отражает существенный вклад стерического отталкивания между водородами в орто-положениях фенильных колец и СН₃-группой у атома азота.

Диэдральный угол между плоскостями фенильных колец также является мерой планарности молекул. Найденные по результатам расчета стабильные конформации изучаемых ариламинов отвечают пропеллерообразным моделям, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными и результатами теоретического изучения вторичных и третичных ароматических аминов. Углы поворота фенильных групп относительно связей C_{Ar}-N в молекулах исследуемых соединений неравноценны и отражают несимметричность молекул.

Основные полосы, наблюдаемые в ИК-спектрах исследуемых соединений и их отнесение представлены в табл. 2. Спектры всех исследуемых соединений

Таблица 2

ИК-спектры новых синтезированных соединений

| Тип колебаний | Волновое число ν, см ⁻¹ | | | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| | ТФА _{эксп} | ТФА _{теорет} | ДФАСК _{эксп} | ДФАСК _{теорет} | ДФА _{эксп} | ЭДФАСК _{эксп} |
| ν _{C-H} | 3061; 3033 | 3265 | 3062 | 3277 | 3086; 3040 | 3090; 3060; 3035 |
| ν _{CH=CH} | 1585; 1490 | 1665 | 1587; 1491 | 1668 | 1459 | 1593; 1501; 1451 |
| δ _{C-H} | 1171; 1076; 1015 | 1556; 1219 | 1126; 1039; 1009 | 1555; 1353; 1216 | 1172; 1157; 1084; 1024 | 1129; 1045; 1011 |
| δ _{C-H} внешл | 749; 696 | 733 | 751; 695 | 805; 738 | 992; 876 | 925; 891 |
| ν _{C-N} | 1329; 1278 | 1384 | 1315; 1277 | 1396 | 1320 | 1374; 1346 |
| δ _{C-H} 1,4-замещение | – | – | 840 | 1144 | – | 780 |
| ν _{N-H} | – | – | – | – | 3406; 3383 | – |
| Скелетные колебания с участием -NH | – | – | – | – | 1242; 1220 | – |
| ν _{C2H5} | – | – | – | – | – | 2974 |
| δ _{C2H5} | – | – | – | – | – | 1375 |
| ν _{S=O} | – | – | 1209 | 1396; 1144; 596 | – | 1203 |

двух ароматических аминов характеризуются полосами, соответствующими валентным колебаниям ароматического кольца $\nu_{\text{C-H}}$ (3030–3090 cm^{-1}) и $\nu_{\text{CH=CH}}$ (1450–1600 cm^{-1}), плоскостным $\delta_{\text{C-H}}$ (1010–1175 cm^{-1}) и внеплоскостным $\delta_{\text{C-H}}^{\text{внепл}}$ (750, 690 cm^{-1}) деформационным колебаниям монозамещенного ароматического кольца. Наличие аминогруппы в молекулах приводит к высокоинтенсивным полосам валентных колебаний связи C-N ($\nu_{\text{C-N}}$) для ДФА – 1320, ЭДФАСК – 1374, 1346, ТФА – 1329; 1278, ТФАСК – 1315; 1277 cm^{-1} . В спектре ДФА наблюдаются также полосы, соответствующие колебаниям вторичной аминогруппы ($\nu_{\text{N-H}}$) (3406; 3383 cm^{-1}) и скелетным колебаниям с ее участием (1242, 1220 cm^{-1}), которые отсутствуют в спектрах третичных ароматических аминов. ИК-спектр ЭДФАСК характеризуется полосами валентных $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5}$ (2974 cm^{-1}) и деформационных $\delta_{\text{C}_2\text{H}_5}$ (1374 cm^{-1}) колебаний алкильной группы. Присутствие сульфогруппы в молекулах ТФАСК и ЭДФАСК приводит к появлению полос при 1209 и 1203 cm^{-1} соответственно. Кроме того, в ИК-спектрах ЭДФАСК и ТФАСК присутствуют полосы при 780 и 840 cm^{-1} соответственно, отнесенные к деформационным колебаниям 1,4-замещенного кольца $\delta_{\text{C-H}}$, что косвенно свидетельствует о наличии сульфогрупп в *para*-положениях одного из колец. Таким образом, различие в ИК-спектрах ТФА и ТФАСК, ДФА и ЭДФАСК подтверждает предполагаемый состав синтезированных соединений.

На примере ТФА и ТФАСК показано (см. табл. 1), что рассчитанные и экспериментальные значения полос поглощения колебательных

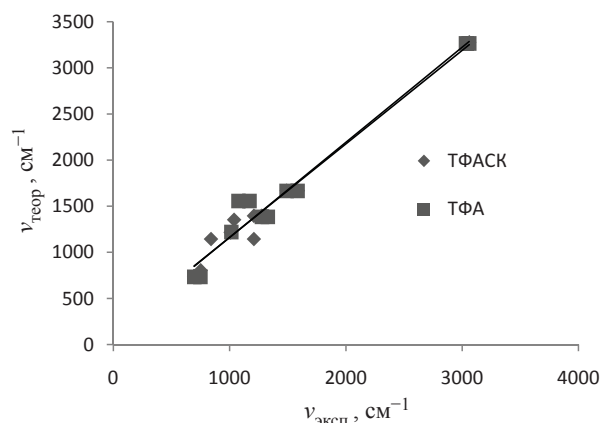


Рис. 2. Соотношение экспериментальных и теоретических значений положений полос в ИК-спектрах ТФА и ТФАСК

спектров хорошо согласуются между собой, что подтверждает правильность теоретического расчета. Наличие линейных зависимостей между экспериментальными и теоретическими значениями полос в спектрах ТФА ($\nu_{\text{теор}} = 1.03 \nu_{\text{эксп}} + 131$) и ТФАСК ($\nu_{\text{теор}} = 1.01 \nu_{\text{эксп}} + 148$) (рис. 2) позволяет проводить отнесение полос в спектрах подобных соединений, а также теоретически предсказывать вид ИК-спектров.

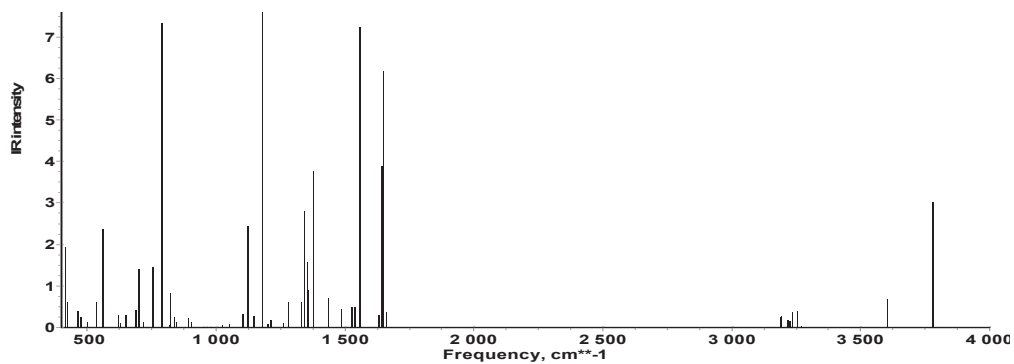
Сравнение теоретически рассчитанных колебательных спектров сульфопроизводных ди- и трифениламинов (табл. 3, рис. 3) показывает их сходство. Следует отметить, что полосы, соответствующие колебаниям вторичной и третичной аминогрупп, перекрываются с полосами скелетных колебаний молекул, а в случае МДФАСК и ЭДФАСК и с полосами колебаний N-алкильных заместителей, что приводит к увеличению интенсивности соответствующих полос. Полосы

Таблица 3

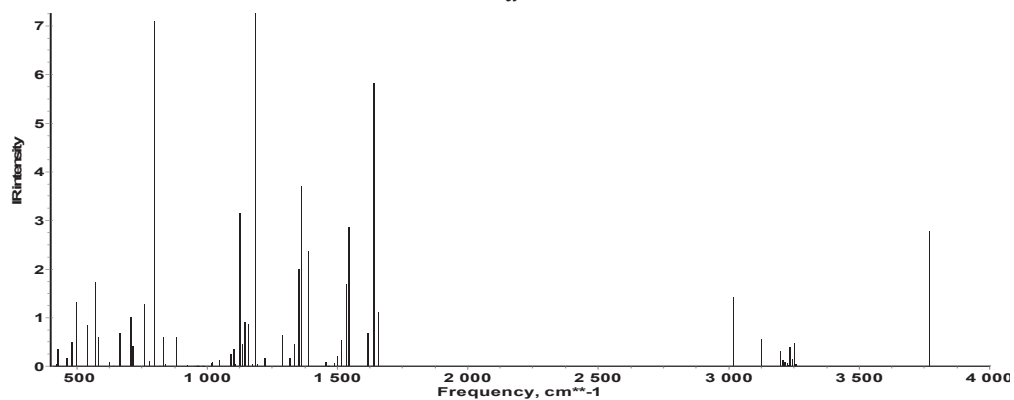
Теоретическое отнесение полос колебательных спектров сульфопроизводных ди- и трифениламинов

| Тип колебаний | Волновое число ν, cm^{-1} (интенсивность*) | | | |
|---|---|-----------|------------------------|-----------------------|
| | ДФАСК | МДФАСК | ЭДФАСК | ТФАСК |
| $\nu_{\text{C-H}}$ | 3286 (сл) | 3285 (сл) | 3285 (сл) | 3277 (сл) |
| $\nu_{\text{N-H}}$ | 3657 (сл) | – | – | – |
| ν_{Alk}^{**} | – | 3179 (сл) | 3229 (сл) 3097 (сл) | – |
| $\nu_{\text{CH=CH}}$ | 1681 (с) | 1678 (с) | 1678 (с) | 1668 (с) |
| $\delta_{\text{C-H}}$ | 1578 (с) | – | – | 1555 (с) |
| Скелетные колебания ($\delta_{\text{C-H}}, \delta_{\text{Alk}}, \nu_{\text{C-N}}, \nu_{\text{S=O}}$) | 1418 (ср) | 1568 (ср) | 1564 (с) | 1396 (с) |
| | 1369 (ср) | 1398 (ср) | 1409 (с) | 1353 (ср) 1215 (с) |
| $\delta_{\text{C-H}}$ 1,4-замещение, $\nu_{\text{S=O}}$ | 1216 (с) 1146 (сл) | 1222 (с) | 1216 (с) 1148 (сл) | 1144 (сл) |
| δ_{Alk} | – | 1154 (ср) | – | – |
| $\delta_{\text{C-H}}^{\text{внепл}}$ | 798 (с) | 676 (сл) | 665 (сл) | 805 (с) |
| | 735 (сл) | | | 738 (сл) |

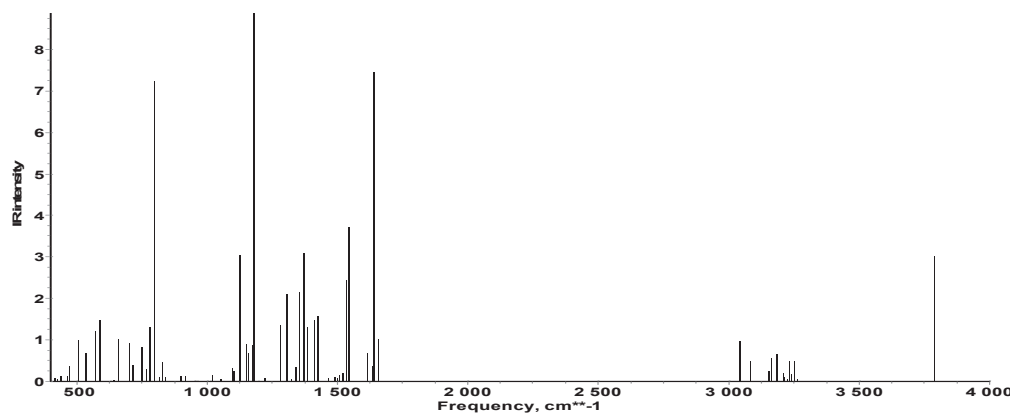
Примечание. * сл – слабая, ср – средняя, с – сильная интенсивность; ** Alk – алкил радикал.



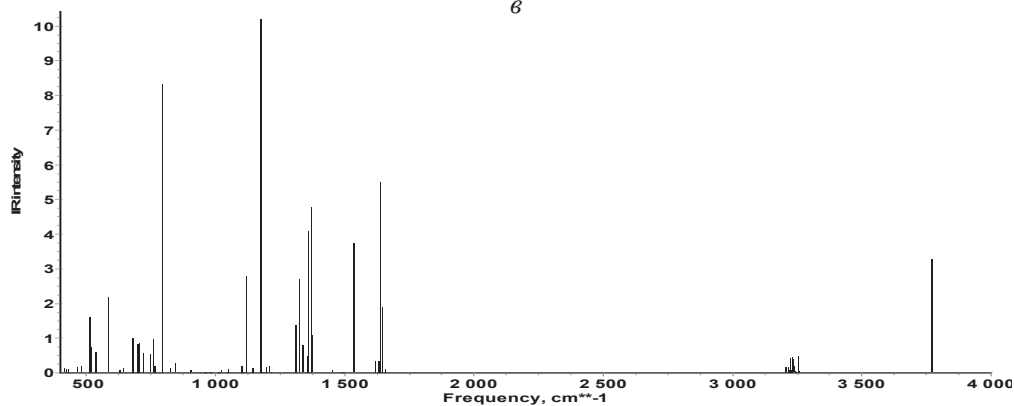
a



б



в



г

Рис. 3. Колебательные спектры сульфопроизводных ди- и триариламинов, рассчитанные методом квантовой химии в приближении MP2/6-31G(d,p): *a* – ДФАСК; *б* – МДФАСК; *в* – ЭДФАСК; *г* – ТФАСК



сульфогруппы перекрываются с полосами деформационных колебаний δ_{C-H} пара-замещенного бензольного кольца, а также с внеплоскостными скелетными колебаниями, что приводит к увеличению числа и интенсивности полос в длинноволновой области спектра. N-алкилзамещенные диариламины характеризуются более сложным видом спектра по сравнению с ДФА и ТФА.

Таким образом, проведено сравнительное квантовохимическое изучение строения геометрических характеристик сульфопроизводных ди-, трифениламинов в приближении MP2/6-31G(d,p). Исследование ИК-спектров соединений данного ряда показало, что вид теоретически рассчитанных колебательных спектров хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволяет использовать теоретический расчет для отнесения полос в экспериментальных спектрах подобных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-00229).

УДК 543.23

МЕТОДЫ МНОГОМЕРНОЙ РЕГРЕССИИ В ОДНОВРЕМЕННОМ КАТАЛИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИРИДИЯ (IV) И РОДИЯ (III)

Н. А. Бурмистрова, Е. В. Чернозубова, С. П. Муштакова

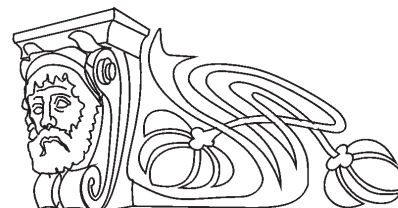
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: naburmistrova@mail.ru

Изучена возможность применения методов многомерной регрессии для каталитического одновременного определения иридия (IV) и родия (III) на основе реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоукислоты периодат-ионами в слабых кислотах. Изучение данных кинетических измерений методом главных компонент показало, что распределение образцов в пространстве новых переменных соответствует увеличению суммарной концентрации катализаторов по ГК1 и изменению отношения концентраций Ir:Rh по ГК2. Методы множественной линейной регрессии (МЛР), регрессии на главные компоненты (РГК) и проекции на латентные структуры (ПЛС) использованы для решения регрессионной задачи. Оценка предсказательных качеств полученных моделей показала нестабильность МЛР модели, удовлетворительные результаты при определении родия методами МЛР и ПЛС, при определении иридия лучшие результаты показали модели ПЛС1 и ПЛС2.

Ключевые слова: каталитрия, металлы редкой платиновой группы, иридий, родий, ароматические амины, хеометрика.

Список литературы

1. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Дифференциальное каталитическое определение иридия(IV) и родия(III) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоукислоты // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. С. 305–309.
2. Никоноров П. Г., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Трифениламин-4-сульфоукислота в каталитическом определении платиновых металлов // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 4. С. 432–437.
3. Никоноров П. Г., Муштакова С. П., Бурмистрова Н. А., Кожина Л. Ф. Каталитическое определение родия на основе реакции окисления трифениламин-4-сульфоукислоты периодатом натрия // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 2. С. 161–165.
4. Грибов Л. А. Колебания молекул. М.: КомКнига, 2008. 544 с.
5. Granovsky A. A. Firefly vers. 8.0.1. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 20.12.2015).



Multivariate Regression Methods for Simultaneous Catalimetry Determination of Iridium (IV) and Rhodium (III)

N. A. Burmistrova, E. V. Chernozubova, S. P. Mushtakova

Application of multivariate regression methods for catalimetry simultaneous determination of iridium (IV) and rhodium (III) based on oxidation of N-methyldiphenylamine-4-sulphonic acid by periodatons in weak acid medium was investigated. The data structure of the kinetic measurement was studied with Principal Component Analysis, it was found that the distribution of the samples corresponds to an increase in the total concentration of the catalysts of the PC1 and change the concentration ratio Ir: Rh on PC2. Methods of Multiple Linear Regression (MLR), Principal Component Regression (RGC) and Projection on Latent Structures (PLS) were used to regression task. Estimation of predictive qualities of the models showed instability of MLR model, satisfactory results for rhodium determination with MLR and PLS methods, and successful iridium determination with PLS1 and PLS2 models.