

На правах рукописи



СУДАРУШКИН СЕРГЕЙ КОНСТАНТИНОВИЧ

**АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АМИНОВ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ
НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ**

02.00.02 - аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2004

Работа выполнена в лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии
Института геохимии и аналитической химии им. В.И Вернадского РАН

Научный руководитель член-корреспондент РАН
Грибов Лев Александрович

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Саввин Сергей Борисович

доктор химических наук, профессор
Муштакова Светлана Петровна

Ведущая организация **Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова**

Защита состоится 20 января 2005 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.109.01 при Институте геохимии и аналитической химии им. В.И Вернадского РАН по адресу:
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, 19

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и аналитической химии им. В.И Вернадского РАН.

Автореферат разослан 17 декабря 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



И.В. Кубракова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

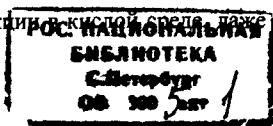
Актуальность проблемы. Роль реагентов в аналитической химии исключительно велика. Особенно важны органические реагенты, которые обладают большими возможностями и поэтому стали наиболее распространенными. Области применения реагентов в аналитической химии весьма многочисленны. Велико значение реагентов для фотометрии — простого быстрого метода, позволяющего определять очень малые концентрации веществ. Актуальна, поэтому, задача конструирования новых реагентов с более ценными аналитическими свойствами по сравнению с соответствующими прототипами. Это сложная задача, которая решается на основе большого эмпирического опыта и теоретических выводов. В этом отношении эффективными оказываются квантово-химические методы, которые позволяют получать сведения о свойствах реагентов на основе гораздо более детальных характеристик молекулярных моделей, таких как геометрия, распределение зарядов, дипольные моменты и др.

В циклах работ Л.А. Грибова и С.Б. Саввина, которые одними из первых использовали квантово-химический подход к изучению влияния строения органических реагентов на реакционную способность, а также в ряде докторских диссертаций — Котова А.В., Дедкова Ю.М., Муштаковой С.П., Гусаковой Н.Н., Панкратова А.Н. и др. было продемонстрировано успешное применение такого подхода.

В последние годы квантовая химия сделала большой шаг вперед. С каждым годом появляется все больше расчетных программ. С каждой новой версией программы увеличивается число расчетных методов, которые позволяют учитывать все большее количество элементов периодической таблицы Менделеева. Возросла точность расчетов. Стало реальным говорить о так называемом инженерном уровне расчетов, когда достоверность прогноза составляет 80-90%. Появилось понятие компьютерного эксперимента, роль которого возрастает с каждым днем.

Подобные перспективы послужили толчком для решения ряда научных и практических задач, представленных в данной работе.

На первой стадии выполнения работы исследовались особенности протекания реакций с основаниями Шиффа. Реакция образования оснований Шиффа с участием *n*-диметиламинокоричного альдегида и первичных ароматических аминов (ПАА) нашла широкое применение для определения токсичных ПАА в реакционных массах основного органического синтеза, лекарственных средств на основе анилина и его замещенных, в фармацевтических препаратах и биологических жидкостях организма, гербицидах и пестицидах различного действия. Однако механизмы реакций с участием описанных выше реагентов оставались во многом неясными. В частности, общепринятым является представление о том, что реакция протекает в щелочной среде. Оказывается, что возможно протекание реакции в кислой среде, даже в такой, когда



оба реагента находятся в протонированном состоянии. Далее, по обычным представлениям, данная реакция является нуклеофильной конденсацией (нуклеофилом является азот аминогруппы аминов). Введение донорного заместителя в бензольное кольцо аминов должно было бы приводить к увеличению электронной плотности на атоме азота и ускорять реакцию. В эксперименте все оказывается наоборот: введение донорных заместителей ухудшает кинетику реакции. Это создает дополнительные трудности при планировании и проведении эксперимента с новыми, ранее не изучавшимися ароматическими аминами. Стало необходимым более детальное исследование этих моментов.

Поиск высокоэффективных ФОС является важной научной и практической задачей и базируется на общей проблеме реакционной способности соединений. Ее актуальность связана с необходимостью разработки перспективных экстракционных схем фракционирования радиоактивных отходов (РАО), в которых моно- и бидентатные фосфорорганические соединения (ФОС) заслуженно считаются наиболее перспективными соединениями для указанной цели. Основным в этом поиске является определение зависимости экстракционной способности ФОС от их строения. Для этой цели наиболее широко применяются корреляции константы экстракции с различными характеристиками экстрагентов, связанных с их реакционной способностью, в основном, электроотрицательности групп заместителей и величины их индукционных и мезомерных эффектов. Несмотря на то, что эти величины определяются независимо, указанные корреляции нехарактерны для бидентатных ФОС. Например, при изучении *o*-(алкил)(N,N)-диэтилкарбомоилфенилфосфинатов обнаружилось следующее явление. Экстракционная способность указанных соединений при увеличении длины алкильного заместителя до C₈, как и ожидалось, возрастала. Однако затем, при дальнейшем увеличении длины алкильного заместителя (с длиной цепи C₉ и т.д.), экстракционная способность рассматриваемых соединений падала. Объяснения такого хода изменения экстракционной способности *o*-(алкил)(N,N)-диэтилкарбомоилфенил-фосфинатов при увеличении длины алкильных заместителей сходной природы не было. Для расчета зависимости экстракционной способности ФОС любого класса нами был предложен другой подход - квантово-химический.

Интересным представляется изучение возможности и указание направления поиска аналитических органических реагентов принципиально нового типа: с разделением областей химического связывания и образования аналитического сигнала. Есть все основания полагать, что такие соединения будут обладать высокой селективностью и высокой контрастностью. Актуальность подобных исследований обусловлена тем фактом, что почти все современные органические реагенты образуют аналитический сигнал в месте химического связывания. Это накладывает ограниче-

ния либо на селективность, либо на контрастность. В результате для анализа только одного компонента смеси близких по реакционной способности металлов требуется идти на различные ухищрения, такие, как маскирование, концентрирование, экстрагирование и т.д. Другой яркий пример – это некоторые классы супрамолекулярных соединений, таких, как краунэфиры, криптаты, сферанды и т.д. Можно найти такое супрамолекулярное соединение, которое будет избирательным, но не дает аналитического сигнала.

Исследования в последние годы соединений на основе спиранов показывают, что сочетание спиранов с краунэфирами позволяет реализовать идею о сочетании избирательности и контрастности. Основным в возникновении сигнала является измерное превращение хромофорного участка реагента. Разнесение в пространстве на большее расстояние хромофора и реакционного центра позволит добиться более высокой контрастности и селективности.

Цели работы:

1) На основе квантово-химических расчетов изучить особенности протекания реакции образования оснований Шиффа с *n*-диметиламино-коричным альдегидом в кислых средах.

2) Рассмотреть влияние строения фосфорорганических соединений на экстракционную способность трансурановых и трансплутониевых элементов.

3) Изучить возможность и указать направления поиска аналитических органических реагентов принципиально нового типа: с разделением областей химического связывания и образования аналитического сигнала.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые объяснены особенности протекания реакции образования оснований Шиффа в кислых средах. Построены корреляции «структура — свойство», которые позволяют проводить планирование эксперимента (анализ аминов).

Детальное изучение фосфорорганических соединений (ФОС), наиболее перспективных экстрагентов для экстракционного фракционирования продуктов отработанного ядерного топлива, позволило установить влияние структуры ФОС на их экстракционные способности. Это дало возможность развить на основе компьютерного эксперимента подход, с помощью которого можно предсказывать экстракционные характеристики вновь создаваемых соединений.

Изучение передачи сигнала от реакционного центра молекулы к центру образования аналитического сигнала позволило указать направление поиска высокоселективных и высококонтрастных соединений, а также выявить механизмы передачи, на-

копления и хранения информации, которые могут использоваться при создании молекулярных логических элементов и приемно-преобразующих устройств.

При расчетах использовались полуэмпирические методы MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/S, реализованные в программах LEV, HyperChem 7.01 Professional, Cs Chem3D Ultra 7.0.0, Gaussian 98W.

На защиту выносятся:

- Объяснение отличий от классических представлений условий протекания реакции образования оснований Шиффа между первичными ароматическими аминами и ароматическими альдегидами в кислых средах.
- Построение корреляций «структура – свойство», позволяющих планировать условия и время образования оснований Шиффа с *n*-диметиламинокоричным альдегидом.
- Результаты изучения зависимости экстракционной способности нейтральных моно- и бидентатных фосфорорганических соединений от их структуры.
- Обоснование гипотезы о возможности создания аналитических органических реагентов нового типа — с разделением областей связывания и образования аналитического сигнала.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на 5 Международных конференциях: «Международной конференции по фундаментальным наукам Ломоносов» (Москва 2000, 2001, 2004г.), «Аналитика и аналитики» (Воронеж 2003), «XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии» (Казань 2003г.), а также на 7 Всероссийских конференциях: «Поволжская конференция по аналитической Химии» (Казань 2001г.), «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва 2002г.), «Молекулярное моделирование» (Москва 2001, 2003 г.), «Фундаментальные проблемы радиохимии и атомной энергетики» (Н. Новгород 2004), «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ» (Москва 2004г.), «Аналитика России» (Москва 2004г.).

Публикации. По материалам работы опубликовано 4 статьи и 11 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из: введения, литературного обзора, трех экспериментальных глав и выводов. Материалы диссертации изложены на 198 страницах машинописного текста, включая приложение, содержат 117 рисунков и 30 таблиц. Список литературы содержит 131 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре рассмотрены общие представления об используемых квантово-химических методах расчета, обсуждены традиционные представления о проведении реакции образования оснований Шиффа и наиболее перспективные методы переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), основанные на использовании фосфорорганических соединений при экстракционном фракционировании. Излагаются основные принципы и подходы квантовой химии.

1. Квантово-химическое изучение реакции образования оснований Шиффа

Реакция образования оснований Шиффа – это реакция конденсации аминов с альдегидами с образованием Шиффовых оснований (Рис. 1.1). Изучались особенности протекания ряда реакций, используемых в аналитических приложениях.

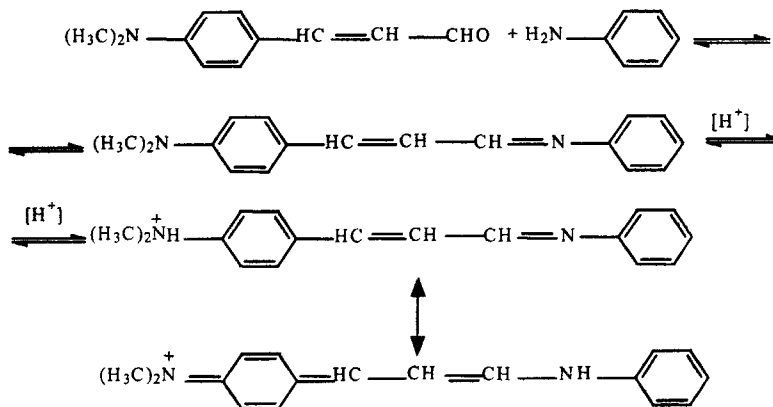


Рисунок 1. 1. Типичная схема взаимодействия ароматических аминов с ароматическими альдегидами

Для решения поставленной задачи нами было изучено пространственное и электронное строение, а также распределение молекулярного электростатического потенциала в 22 ароматических аминах с различными заместителями и 4 ароматических альдегидах (в бензальдегиде, коричном альдегиде, *n*-диметиламинобензальдегиде и *n*-диметиламинокоричном альдегиде).

1.1. Квантово-химическое исследование свойств первичных ароматических аминов

Изучение пространственного строения аминов показало, что введение в бензольное кольцо заместителей приводит к изменению гибридизации атома азота аминогруппы, и как следствие, к изменению сопряжения свободной электронной пары азота аминогруппы с бензольным кольцом. Рассмотрение электронной плотности в 22 аминах привело к выводу, что введение заместителей изменяет электронную плотность всего на ~ 5-9%. Это не позволяет объяснить различную реакционную способность указанных соединений.

Оказалось, что оптимальная кислотность проведения реакции коррелирует со значениями дипольных моментов связи «углерод бензольного кольца — азот аминогруппы»: возрастание величины дипольного момента сопровождается возрастанием кислотности.

Следующим рассматриваемым свойством, которое помогло понять природу влияния заместителей на кинетику реакции, стал молекулярный электростатический потенциал (МЭСП). Его распределение, во-первых, может способствовать сближению реагирующих объектов или их отталкиванию и, во-вторых, деформировать электронные оболочки молекул (эффект поляризации) так, что реакционные центры либо подготавливаются к реакции, или, наоборот, изменяются так, что проведение реакции становится затруднительным, либо вообще невозможным.

Изучение распределения МЭСП показало, что введение в молекулу анилина заместителей приводит к значительному изменению распределения МЭСП вокруг молекулы. В молекуле анилина вокруг аминогруппы существует слабое положительное «запирающее» поле. Введение донорных заместителей приводит к его увеличению, а акцепторных — к ослаблению. Рассмотрение МЭСП позволило понять, как природа заместителя влияет на реакцию образования оснований Шиффа в кислых средах. Величина области запирающего МЭСП вокруг аминогруппы коррелирует с порядком расположения соединений по времени протекания реакции.

Полученная информация о величинах дипольных моментов связи «углерод бензольного кольца — азот аминогруппы» позволила составить корреляцию «дипольный момент – оптимальный pH» реакции (Рис. 1.2), а сведения о распространении МЭСП вокруг аминогруппы — корреляцию «МЭСП – время реакции» (Рис. 1.3) Данные корреляции могут применяться для планирования эксперимента.

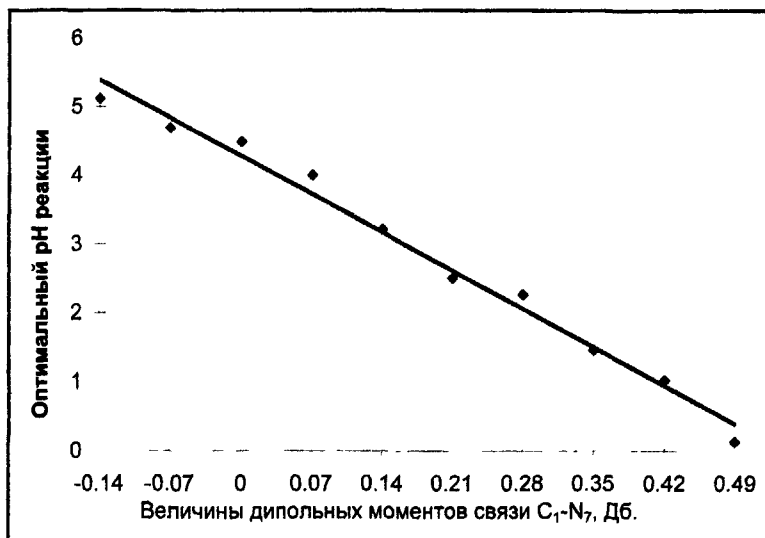


Рисунок 1.2. Корреляция оптимального pH реакции и величины дипольных моментов связи «углерод бензольного кольца — азот аминогруппы» (C₁-N₇)

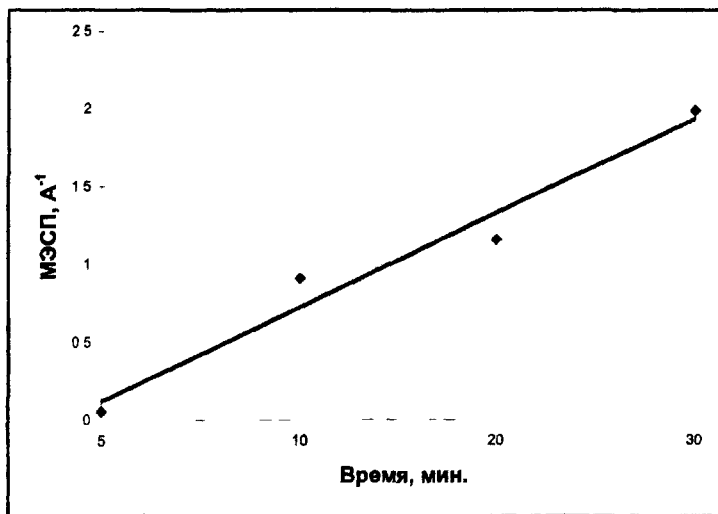


Рисунок 1.3. Корреляция времени реакции и распределения МЭСП вокруг ФАГ

1.2. Квантово-химическое исследование ароматических альдегидов — органических реагентов для определения ПАА

Обратимся к вопросу о возможности протекания реакции в кислой среде в зависимости от пространственного и электронного строения ароматических альдегидов

Расчеты геометрии и электронной плотности в молекулах ароматических альдегидов показали, что в только в *n*-диметиламинокоричном альдегиде (*n*-ДМАКА) реализуется полухиноидная форма, т.е. происходит таутомерное превращение (Рис. 1.4). В результате состояние может быть стабилизировано в кислой среде за счет протонирования по кислороду карбонильной группы, о чем свидетельствует благоприятное распределение зарядов и МЭСП. Изучение протонированной молекулы *n*-ДМАКА показало, что даже в протонированной молекуле вокруг карбонильной группы наряду с положительными полями есть области отрицательного МЭСП, которые образуются благодаря двум свободным парам электронов атома кислорода, и будут способствовать сближению как непротонированных аминов, так и протонированных.

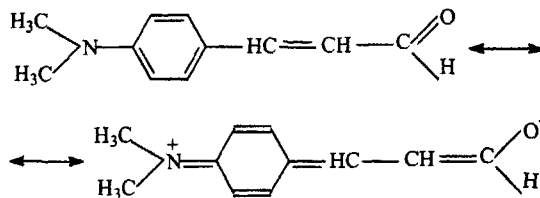


Рисунок 1.4. Таутомерное равновесие в молекуле *n*-ДМАКА

Резюмируя, можно сказать, что протекание рассматриваемой реакции в кислой среде возможно благодаря специфическому строению *n*-ДМАКА (его возможности существовать в хиноидной форме и сохранять реакционную способность). Получаемые в результате расчета данные о дипольных моментах связи C-N в аминах и распределении МЭСП позволяют прогнозировать время и среду проведения реакции.

2. Изучение экстракционной способности фосфорорганических соединений от их структуры методом квантовой химии

Рассмотренный выше подход был применен для выявления влияния природы заместителей на экстракционную способность фосфорорганических соединений (Рис 2.1).

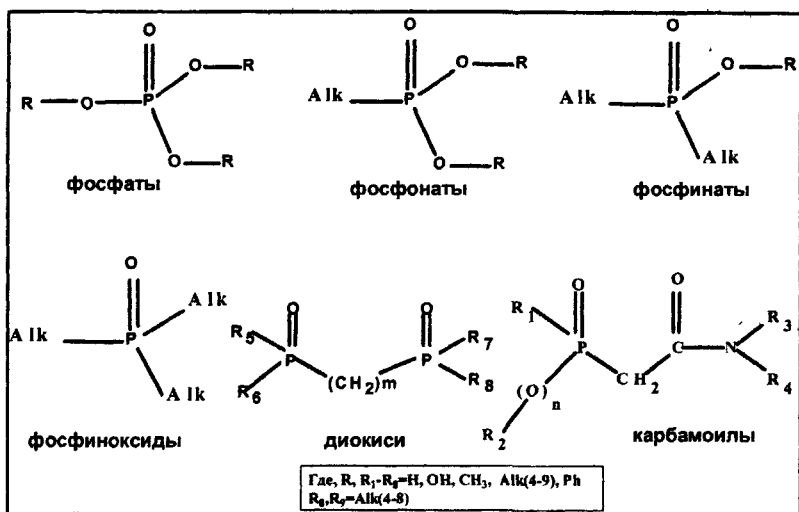


Рисунок 2.1. Рассматриваемые соединения фосфорорганических экстрагентов

Для расчетов был выбран круг параметров, по которым можно классифицировать ФОС по реакционной способности. Таковыми стали: 1) эффективные заряды на атомах кислорода $P=O$ и $C=O$ групп; 2) торсионные углы (ТУ) между группами $P=O$, и $C=O$; а также 3) величина абсолютного значения и ширина области распространения МЭСП вокруг функциональных групп исследуемых моделей.

Для применения предложенного подхода к оценке экстракционной способности ФОС по выбранным критериям необходимо было удостовериться в том, что введение заместителей в молекулы ФОС вызывает изменения выбранных критериев, и динамика этих изменений (их характер) совпадает с экспериментальными данными.

Проведенные расчеты показали, что изменения величин эффективных зарядов на непосредственно участвующих в акте комплексообразования электронодонорных атомах кислорода незначительны (Рис. 2.2). Объяснить ими существенное различие экстракционной способности упомянутых выше реагентов невозможно.

Изучение геометрии рассматриваемых моделей выявило особенности пространственного строения, которые характеризуются различными значениями ТУ (Рис. 2.3) между комплексообразующими группами (критерий 2), содержащими электронодонорные атомы.

Для комплексообразования соединений с катионами металлов оптимально, когда группы $P=O$ и $C=O$ в рассматриваемых моделях лежат в одной плоскости. Если группы $P=O$ и $C=O$ лежат параллельно друг другу, хелат будет более прочным, а ре-

акционная способность исходного реагента будет выше. В случае же, когда группы P=O и C=O образуют между собой ТУ значительной величины (десятки градусов), то связывание металла экстрагентом будет менее прочным. В результате будут образовываться комплексы меньшей устойчивости, что приведёт к снижению D_{ex} целевых ионов.

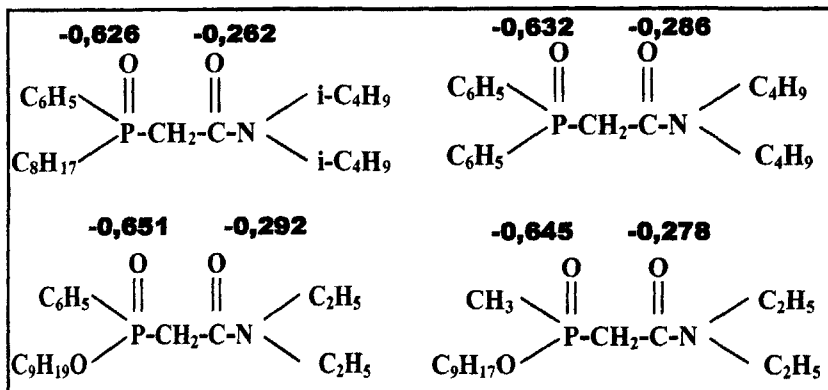


Рисунок 2.2. Величины эффективных зарядов атомов кислорода функционально-аналитической группы

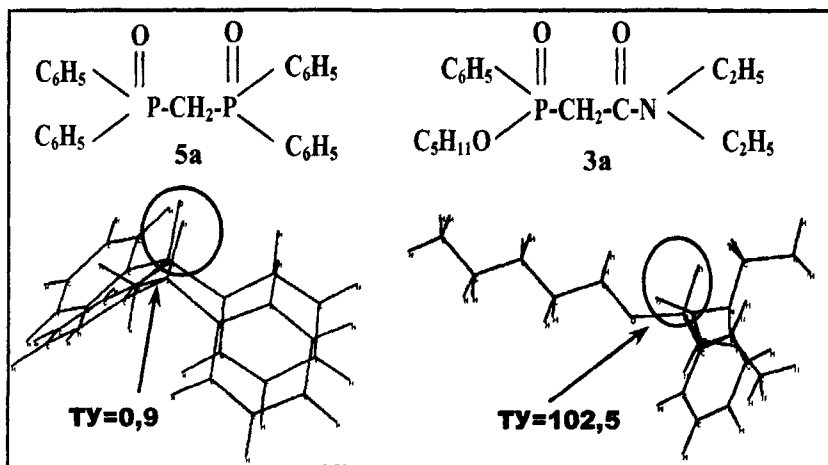


Рисунок 2.3. Различия в величинах торсионных углов (ТУ)

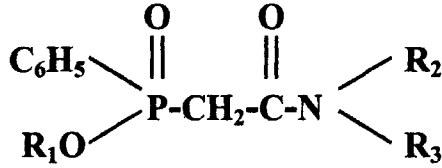
Расчеты показали, что замена радикалов может приводить к большим изменениям ТУ между группами $P=O$ и $C=O$ от $1-5^\circ$ вплоть до 90° и более. На Рисунке 2.3 видно, что для уменьшения ТУ (в идеале до нуля) необходимо, чтобы заместители по обе стороны от комплексообразующей группы имели примерно равный размер. Например, в модели **5a** (Рис. 2.3) по обе стороны от комплексообразующих групп находятся по два фенильных заместителя. Как следствие, расчетный ТУ между группами $P=O$ и $P=O$ в модели **5a** равен $0,9^\circ$. Примером, демонстрирующим обратное, служит модель **3a** (Рис. 2.3). В ней по одну сторону от комплексообразующей группы находятся заместители, имеющие одинаковые размеры (этильные), а по другую - имеющие разные размеры: фенил и пентил. Такое различие заместителей по обе стороны от комплексообразующей группы приводит к существенному увеличению значения торсионного угла между связями $P=O$ и $C=O$ до $102,5^\circ$. Это не может не сказаться на реакционной способности рассматриваемых моделей экстрагентов.

Однако, даже в случае, когда значения углы между группами $P=O$ и $C=O$ примерно равны, реакционная способность многих соединений существенно отличается. Объяснение различной реакционной способности нужно искать не на стадии непосредственного (электронного) взаимодействия, а на первой стадии реакции сближения реагирующих частиц, где определяющими являются электростатические взаимодействия.

Для проверки были выбраны хорошо изученные O -(алкил)(N,N -диэтилкарбамоилметил)фенилфосфинаты (Рис. 2.4) – производные фенилкарбамоилметилфосфиновой кислоты, систематически исследованные в ГЕОХИ РАН лишь недавно. Все соединения были синтезированы в ИНЭОС РАН по методикам, разработанным Т.А. Мاستрюковой и ее сотрудниками. Экспериментально было показано, что рост длины алкильного радикала R_1 при атоме фосфора в ряду от C_5 до C_{10} приводит к немонотонному изменению зависимости коэффициента экстракции, достигая максимума при $R_1 = C_9$.

Из рисунка 2.5 видно, что область распространения МЭСП возрастает от C_5 к C_8 и падает от C_8 к C_{10} . Видно, что динамика изменения МЭСП в указанном ряду близка к динамике реакционной способности рассматриваемых реагентов (максимум C_9).

Изучение распределения МЭСП в приведенном примере позволяет заключить, что по величине области распространения отрицательного значения МЭСП можно судить о реакционной способности указанных моделей (при прочих равных условиях).



$$\text{R}_1 = \text{C}_5 - \text{C}_{10}$$

$$\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Et}$$

ТУ-98-110°

Рисунок 2.4. Общая формула O-(алкил)(N,N-диэтилкарбамоилметил)-фенилфосфинатов

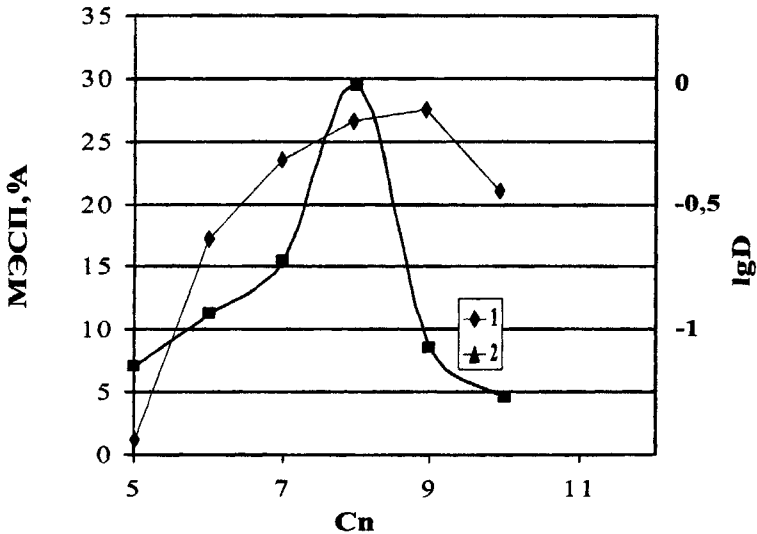


Рисунок 2.5. Зависимость логарифма коэффициента ($\lg D_{Am}$) распределения при экстракции Am(III) растворами O-(алкил)(N,N-диэтилкарбамоилметил)фенил-фосфинатов (модели 3a-e) в дихлорэтане из 3M HNO₃ (-♦-) и ширины распространения МЭСП (-■-) от числа атомов углерода фосфорной группы

С целью изучения влияния на изменение геометрии и распределение МЭСП симметричных заместителей и удаления друг от друга атомов кислорода комплексообразующей группы были рассмотрены соединения под номерами **5a**—**5в**.

Был обнаружен эффект «аномального арильного упрочнения» (ААУ). Он заключается в том, что арильные заместители при атоме фосфора нейтральных БНФОС, в отличие от алкильных, способствуют существенно более высокой степени извлечения металлов. Было сделано заключение, что причина ААУ состоит в бифильной (амфотерной) природе фенильных групп-заместителей, способных проявлять как донорные, так и акцепторные свойства.

Проведенный расчет показал, что одинаковый размер заместителей не только по одну сторону от комплексообразующей группы, но и по обе, способствует параллельному расположению связей $P=O$ комплексообразующей группы. К примеру, ТУ между группами $P=O$ в модели **5a** составляет $0,9^\circ$, в модели **5б** уже $1,9^\circ$ (заместители и сами группы $P=O$ здесь удалены друг от друга на длину радикала $-C_3H_7$), а в модели **5г**, где по одну сторону от комплексообразующей группы заместители имеют разный размер, он равен $45,5^\circ$ (Рис. 2.6).

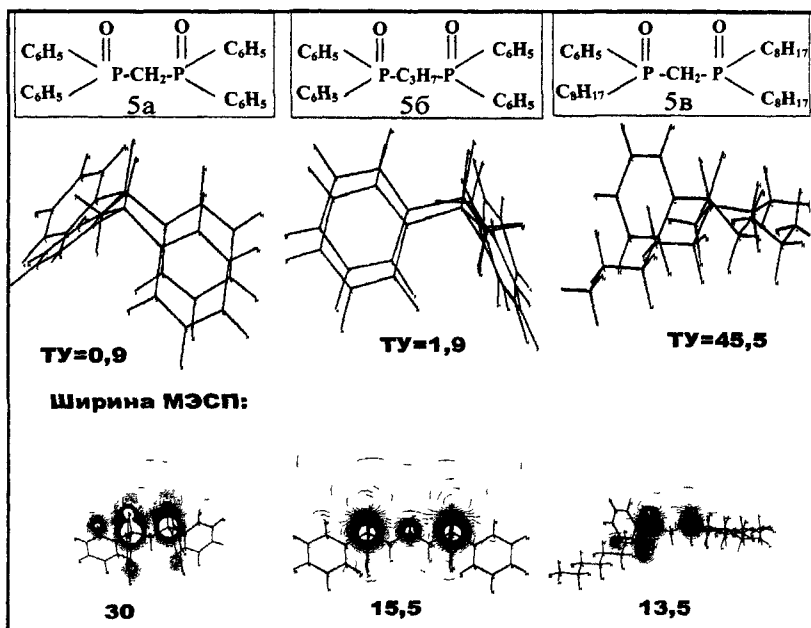


Рисунок 2.6. Влияние размера заместителей на величины торсионных углов (ТУ) и распределение молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) вокруг функционально-аналитической группы.

Таким образом, исходя из квантово-химических расчётов, можно сделать вывод, что в эффект ААУ, помимо бифильной природы фенильных заместителей, существенный вклад вносят также ТУ и ширина распространения МЭСП электронодонорных групп.

Предложенный подход позволил также объяснить влияние заместителей в рядах монодентатных ФОС: фосфатах, фосфонатах, фосфинатах и фосфинооксидах. Во всех случаях наблюдается качественное совпадение корреляций, основанных на расчетных данных, с экспериментальными.

Полученные результаты позволили очертить круг параметров, используя которые в дальнейшем можно достаточно быстро и надежно вести направленный поиск новых высокоэффективных фосфоорганических экстрагентов. К числу этих параметров принадлежат торсионные углы, МЭСП и размерная схожесть заместителей.

3. Органические реагенты нового типа

Представляется интересным, используя возможности современных программ для ЭВМ, ответить на два вопроса: 1) возможно ли создание реагентов с разделением областей химического связывания и образования аналитического сигнала и 2) каковы необходимые условия работы таких реагентов? Ответам на эти вопросы посвящена третья часть настоящей работы.

Разделение в пространстве областей химического связывания и образования аналитического сигнала, как уже говорилось ранее, может позволить создать органические реагенты нового типа, главным достоинством которых будет высокая селективность и высокая контрастность. Возможно создать по отдельности высокоселективный реакционный центр и высокочувствительный хромофор. Вопрос заключается в том, как передать сигнал от реакционного центра молекулы в центр образования аналитического сигнала.

Наиболее вероятна передача сигнала внутри молекулы реагента за счет внутримолекулярных преобразований. Ими вполне могут быть изомер-изомерные превращения. Например, миграция двойной связи вдоль алкеновой цепи от одного ее конца к другому (Рис. 3.1). Физическая природа такого движения двойной связи вдоль цепи, как показано на рисунке, заключена в колебаниях атомов водорода и углеродного скелета. Возникновение аналитического сигнала может быть обусловлено появлением двойной связи в той части молекулы, где ее раньше не было.

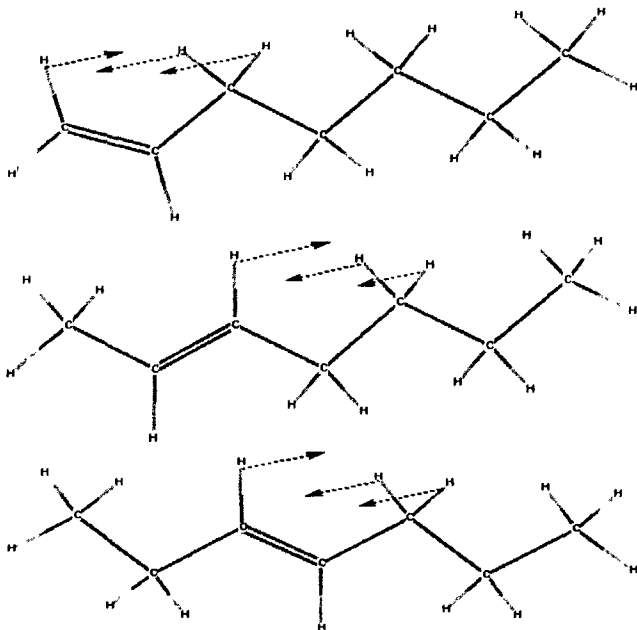


Рисунок 3.1 Механизм передачи сигнала

Для того, чтобы сигнал передавался от реакционного центра к центру образования сигнала, этот сигнал должен быть направленным. Расчеты показали, что направленность движению сигнала (и изомеризации) придают два фактора: 1) энергетическая близость изомеров и 2) нахождение конечной системы в глубокой потенциальной яме. Это и продемонстрировано на рисунке 3.2: передача сигнала обусловлена миграцией двойной связи, а выделение CO_2 является аналитическим сигналом.

Для изучения возможности образования аналитического сигнала в результате последовательной изомеризации нами была промоделирована реакция образования оснований Шиффа (Рис. 3.3), описанная в первой части настоящей работы. В качестве альдегида был взят альдегид с цепочкой сопряженных связей (для ароматизации не хватает двойной связи).

Как видно на рисунке 3.3, в результате реакции образуется двойная связь, которая описанным выше образом движется к хромофору и в итоге замыкает ближайшее углеводородное кольцо, делая его ароматичным. Из таблицы 3.1 видно, что процесс носит направленный характер (происходит движение вглубь потенциальной ямы) и в результате образуется аналитический сигнал, который характеризуется батохромным сдвигом (почти в 100 нм) в спектре поглощения хромофора.

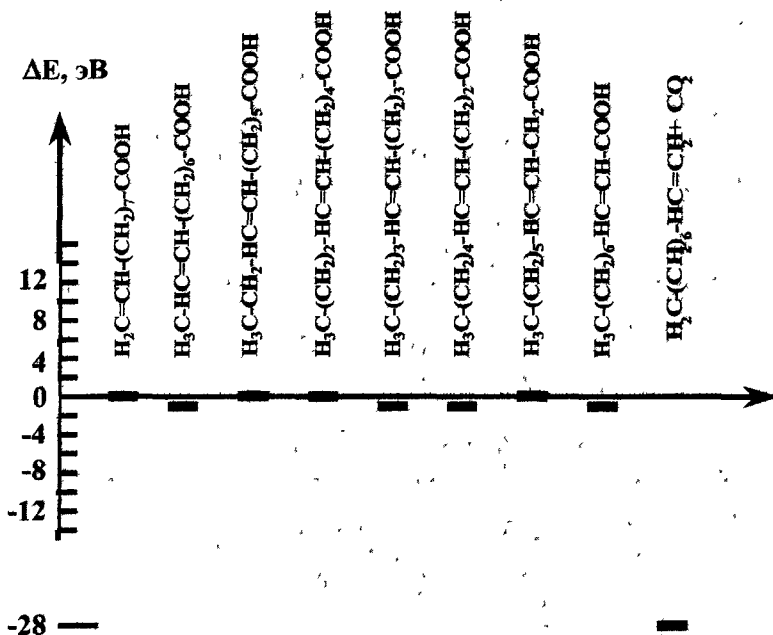


Рисунок 3.2. Изменение полной энергии системы при изомерных превращениях

На рисунке 3.4 показана структура реагента, который может определять одновременное присутствие в анализируемой пробе четырех различных компонентов. Здесь R-группы – это различные реакционные центры. Расчеты показали, что сигналы от всех четырех реакционных центров могут независимо друг от друга и в любой последовательности собираться в области образования аналитического сигнала. В данном примере передача сигнала происходит за счет миграции двойных связей из положения 1 в 5, 2' в 6 и т.д. Аналитический сигнал, а именно, появление полосы 610 нм в спектре поглощения (т.е. батохромный сдвиг 160 нм от первоначальной) появится тогда и только тогда, когда придут сигналы ото всех 4 реакционных центров, т.е. двойные связи встанут в положения 5,6,7,8 (Таблица 3.2).

Логично допустить, что для инициирования изомерных превращений первоначальную систему необходимо возбудить, т.е. сообщить ей энергию. Предварительные расчеты показывают, что для миграции двойной связи на 5-7 позиций необходимо сообщить энергию $4000 - 6000 \text{ см}^{-1}$.

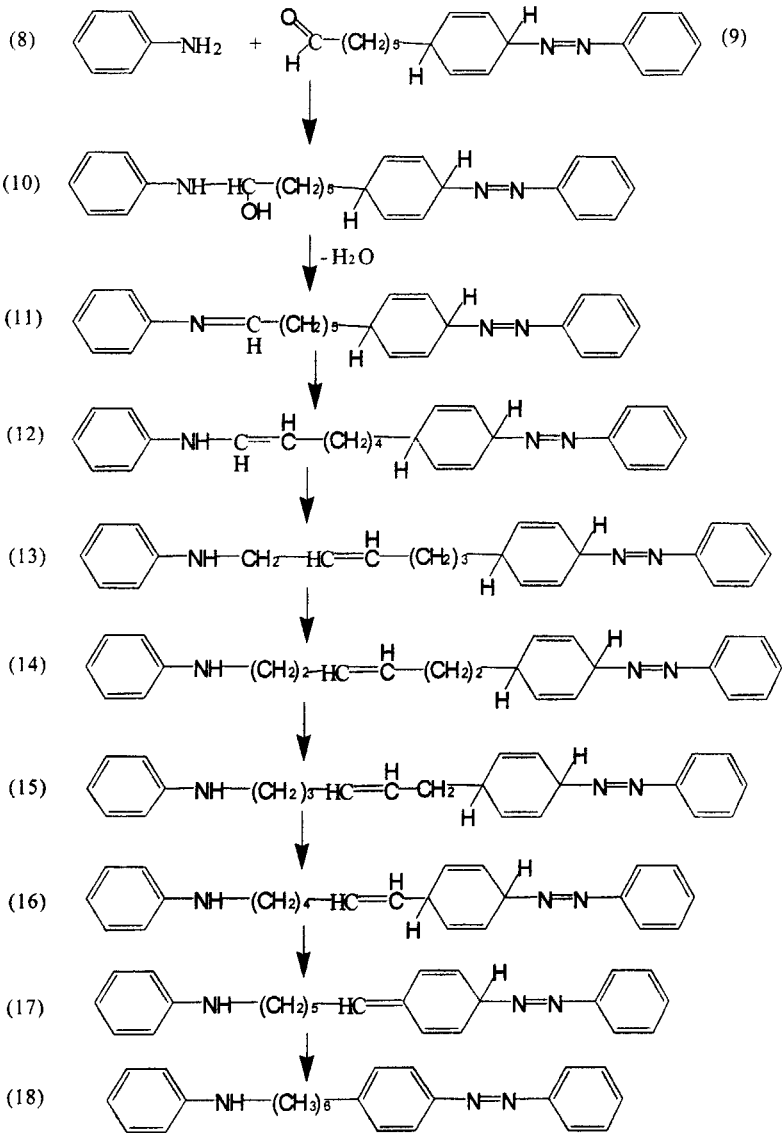


Рисунок 3.3. Конденсация анилина с альдегидом с последующим изомерным превращением

Таблица 3.1. Изменение энергии и максимума полосы поглощения

Структура	Изменение энергии, Эв	$\lambda_{\text{погл.}}$ нм
8+9	0.0	260
10+H ₂ O	-0.15	261
11+H ₂ O	-0.18	267
12+H ₂ O	-0.18	268
13+H ₂ O	-0.16	269
14+H ₂ O	-0.17	270
15+H ₂ O	-0.16	268
16+H ₂ O	-0.18	288
17+H ₂ O	-0.63	305
18+H ₂ O	-1.55	356

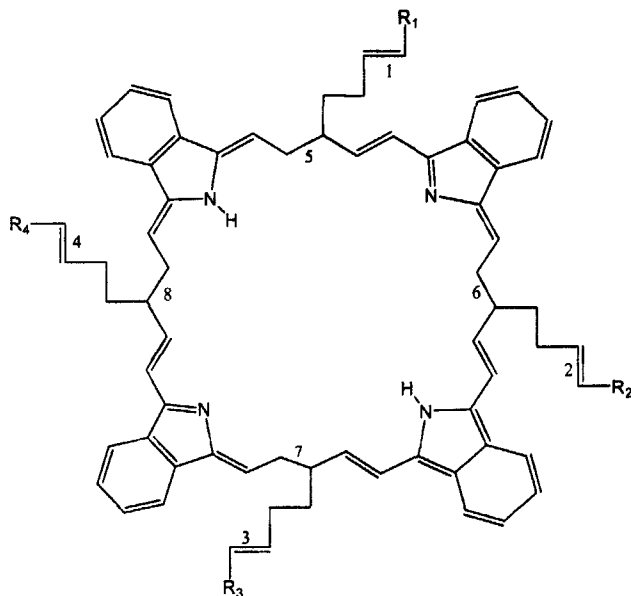


Рисунок 3.4. Структура логического молекулярного элемента

Для ответа на эти вопросы нами были рассмотрены два вида реакций:

1) $A+B=C+D$ и 2) $A+B=C$. Первый тип — реакция замещения, наиболее распространенный тип реакций в химии, вторая — реакция присоединения. Очевидно, что для того, чтобы передать энергию внутрь системы, реакции должны быть экзо-

термическими, т.е. энергия должна выделиться. Рассмотрение ряда экзотермических реакций показало, что в некоторых случаях системе удается передать энергию порядка $2000-10000 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 3.2. Изменение полной энергии и значения максимума поглощения изомеров

Изомер				Изменение энергии ккал / моль	Максимум поглощения нм
1	2	3	4*	0	447
5	2	3	4	-6,9	460
5	6	3	4	-16,1	519
5	6	7	4	-25,1	585
5	6	7	8	-42,2	610

* Цифрами показано положение двойных связей в молекуле логического элемента Группы $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$.

В экзотермических реакциях типа $A+B=C$ выделенная энергия всегда передается в систему, т.к. нет побочных продуктов, которые могли бы ее унести.

Резюмируя, можно сказать, что в принципе возможно создание реагентов нового типа с разделением области химического связывания и образования аналитического сигнала. Сигнал в таких реагентах может передаваться за счет изомерных превращений. Направленность движению сигнала придает энергетическая близость изомеров и нахождение конечной системы в потенциальной яме. В результате направленной передачи сигнала возможно образование и накопление аналитического сигнала.

ВЫВОДЫ

1. Различными методами квантовой химии проведены расчеты геометрии, распределения зарядов, МЭСП и дипольных моментов для 22 ароматических аминов, 4 ароматических альдегидов, 33 фосфорорганических экстрагентов и более 90 молекул для решения общих вопросов создания реагентов нового типа.

2. Объяснены особенности протекания реакции образования основания Шиффа между первичными ароматическими аминами и ароматическими альдегидами в кислых средах. Установлено, что уменьшение и увеличение реакционной способности первичных ароматических аминов при введении в них донорных и акцепторных заместителей связано с изменениями геометрии аминокруппы и распределения молекулярного электростатического потенциала. Показано, что протекание реакции образо-

вания оснований Шиффа в кислой среде возможно благодаря специфическому строению *n*-диметиламинокоричного альдегида (его возможности существовать в хиноидной форме и сохранять реакционную способность).

3. Построены корреляции «структура — свойство»: рН проведения реакции от величины дипольных моментов связи «углерод бензольного кольца — азот аминогруппы» и зависимость времени образования оснований Шиффа от величины распределения молекулярного электростатического потенциала вокруг аминогруппы со стороны свободной электронной пары атома азота. Это позволяет планировать кислотность среды и время проведения эксперимента образования оснований Шиффа с *n*-диметиламинокоричным альдегидом для новых, еще не изученных аминов.

4. Установлено, что имеющиеся различия в экстракционной способности структурно родственных экстрагентов (моно- и бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений) объясняются изменениями торсионных углов функциональных групп и ширины области распространения молекулярного электростатического потенциала, вносящих основной вклад в комплексообразующую способность.

5. Показано, что разделение в пространстве участков молекулы, ответственных за химическое связывание и образование аналитического сигнала, приведет к созданию органических реагентов принципиально нового типа, главными характеристиками которых будут высокая избирательность и контрастность.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Грибов Л.А., Сударушкин С.К. О возможности создания органических реагентов принципиально нового типа// Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. №5. С. 480-485.
2. Грибов Л.А., Сударушкин С.К. Прогноз возможности создания специфических реагентов, одновременно взаимодействующих с несколькими элементами// Журн. аналит. химии. 2004. Т.59. №4. С. 343-348.
3. Грибов Л.А., Сударушкин С.К. Особенности структур и действия логических молекулярных элементов//Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т.71. №2. С. 264-266.
4. Гусакова Н.Н., Сударушкин С.К. Квантово-химическое исследование некоторых замещенных анилина// Доклады РАЕН. 2002. №3. С.102-118.
5. Сударушкин С.К. Исследование электронного строения и распределения молекулярного электростатического потенциала некоторых замещенных анилина// Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2000». Москва, 12-15 апреля 2000 г.: Матер. конф. Секция химия С. 19-20.
6. Сударушкин С.К. Влияние структуры ароматических альдегидов на аналитические эффекты реакции образования оснований Шиффа// Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001». Москва, 10-13 апреля 2001 г.: Матер. конф. Секция химия С. 25.

7. Гусакова Н.Н., Чернова Р.К., Сударушкин С.К. Влияние структуры ароматических аминов и ароматических альдегидов на аналитические эффекты реакции конденсации// Всероссийская конференция «Актуальные проблемы аналитической химии». Москва, 11-15 марта 2002г.: Тез. докл. Т. 2, С. 64-65.

8 Сударушкин С.К. Моделирование действия аналитических реагентов с полиэлементным детектированием// 3-я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование». Москва, 15-17 апреля 2003 г.: Тез. докл. С. 116.

9. Гусакова Н.Н., Чернова Р.К., Сударушкин С.К. Моделирование аналитических процессов образования азометиннов при диагностике первичных ароматических аминов// Каталог рефератов и статей Международного форума «Аналитика и аналитики», Воронеж. 2003. Т.2. С. 618.

10. Гусакова Н.Н., Чернова Р.К., Сударушкин С.К. Компьютерная оценка свойств и аналитической диагностики первичных ароматических аминов// XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань, 21-26 сентября 2003г.: Тез. докл. Т.2 С. 394.

11. Сударушкин С.К., Гусакова Н.Н., Молекулярное моделирование для оценки ароматических альдегидов как органических реагентов на первичные ароматические амины// 3-я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование». Москва, 15-17 апреля 2003 г.: Тез. докл. С. 116.

12. Сударушкин С.К., Тананаев И.Г., Грибов Л.А., Мясоедов Б.Ф. Изучение зависимости экстракционной способности моно- и бидентатных фосфорорганических соединений от их структуры// Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004». Москва, 12-15 апреля 2004 г.: Матер. конф. Секция химия С 156.

13. Сударушкин С.К., Тананаев И.Г., Грибов Л.А., Мясоедов Б.Ф. Квантово-химический расчет зависимости экстракционной способности моно- и бидентатных фосфорорганических соединений от их структуры// Третья Всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Н. Новгород, 24-27 мая 2004 г.: Тез. докл. С.40

14. Сударушкин С.К., Моргалюк В.П., Тананаев И.Г., Грибов Л.А., Мясоедов Б.Ф.. Определение зависимости экстракционной способности нейтральных моно и бидентатных фосфорорганических соединений от их структуры методом квантовой химии// XIII Российская конференция по экстракции. Симпозиум «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ». Москва, 19-24 сентября 2004г.: Тез. докл. Ч.1. С. 73.

15. Гусакова Н.Н., Чернова Р.К., Сударушкин С.К. Некоторые подходы к компьютерному моделированию реактантов для оптимизации определения замещенных анилина. Всероссийская конференция «Аналитика России». Москва, 27 сентября – 1 октября 2004г.: Тез. докл. С. 39.

Р - - - - 2

РНБ Русский фонд

2006-4

2094