

На такой механизм свечения указывают обнаруженные на поверхности электрода дифенил и продукты поликонденсации. Если реакция (2) подавляется, то происходит и тушение ЭХЛ. Так, при введении в реакционную смесь воды, когда преимущественно образуется фенол, интенсивность ЭХЛ резко падает и практически исчезает при 10 % воды в смеси. Наличие же оптимальной концентрации исходной соли диазония, равной 0,08 М, может объясняться увеличением оптической плотности раствора и коэффициента экстинкции при концентрации, превышающей оптимальную.

Таким образом, нами обнаружена возможность возбуждения ЭХЛ восстановлением соли арилдиазония по одноэлектронному механизму при поляризации электрода постоянным током. Механизм свечения в данной системе коренным образом отличается от известных методов генерирования ЭХЛ.

1. Бых А. И., Васильев Р. Ф., Рожицкий Н. Н. Электрохемилюминесценция растворов органических соединений.— В кн.: Радиационная химия. Фотохимия. М.: ВИНТИ, 1979, т. 2, с. 135 (Итоги науки и техники).
2. Csaba P. Keszthelyi, Allen J. Bard. Electrogenenerated chemiluminescence. XIX. Preparation and chemiluminescence of 5,12-dibromo-5,12-dihydro-5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene.— J. Org. Chem., 1974, 39, N 19, p. 2936—2937.
3. Periasamy P., Santhanam K. S. V. Electrochemiluminescence of phenanthrene- d_{10} : A possible case of efficient triplet-triplet annihilation.— Can. J. Chem., 1975, vol. 53, p. 76—78.
4. Ганущак Н. И. Исследование каталитического взаимодействия 1,3-диенов с ароматическими солями диазония и превращение продуктов реакции: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Л., 1973.— 52 с.

Львовский
государственный университет

Поступила
10 мая 1982 г.

УДК 615.281.012.543

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ТИАДИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОГРУППУ

В. А. Шаповалов, Ж. П. Булада, П. А. Безуглый, В. П. Черных, В. Д. Безуглый

Нами было изучено полярографическое восстановление алкил-(арил)-амидов 2-амино-1,3,4-тиадиазолил-5-сульфонилоксаминовой кислоты и установлено, что на электрохимическое поведение этих соединений заметно влияет природа фрагмента, связанного с сульфамидной группой [1]. Оказалось также, что $E_{1/2}$ некоторых из рассмотренных веществ имеют удовлетворительную взаимосвязь с их активностью (сахароснижающей).

С целью установления общих закономерностей электрохимического восстановления сульфамидов 1,3,4-тиадиазольного ряда и выяснения связи их электроноакцепторной способности с биологическим действием нами исследован широкий набор этих соединений, синтезированный впервые и представляющий собой сложные полифункциональные производные 1,3,4-тиадиазола. Методика полярографических измерений описана в [1]. Число электронов оценивали (методом стандартного раствора) по соединениям, изученным ранее [1]. Чистоту и индивидуальность исследованных соединений проверяли по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии.

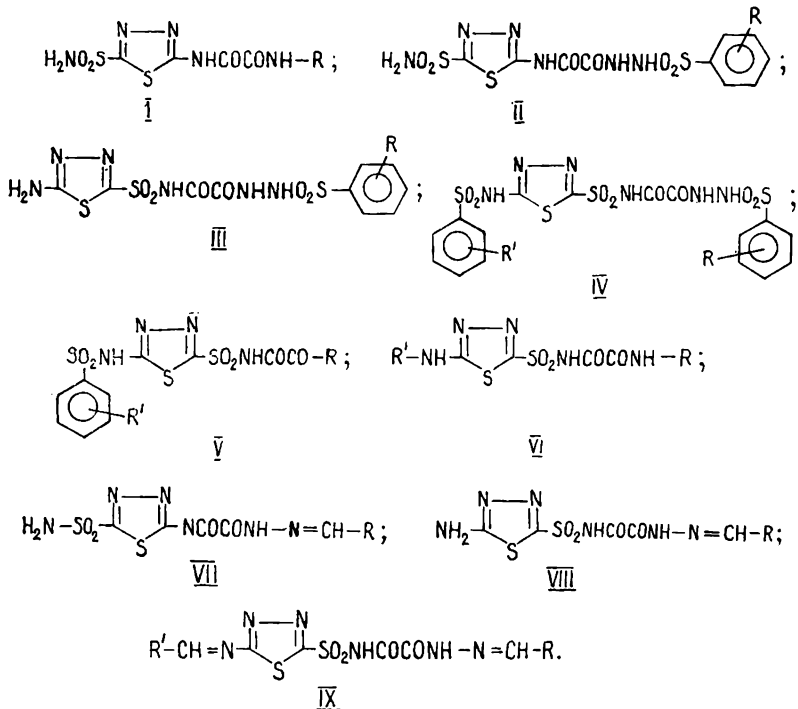
В таблице приведены $E_{1/2}$ изученных соединений в ДМФА. Видно что для соединений с одной сульфогруппой (соединения 1—6, 42—51, 53, 54, 57—59, 61, 62, 64—66 и 68) без NO_2 или подвижного атома галоида характерно появление только трех волн восстановления.

Потенциалы полуволи $E_{1/2}$ полифункциональных производных 1, 3, 4-триадиазольного ряда в ДМФА на фоне $5 \cdot 10^{-2}$ М раствора Et_4NI

Номер соединения	Серию**	R'	R	$-E_{1/2}^I$	$-E_{1/2}^{II}$	$-E_{1/2}^{III}$	$-E_{1/2}^{IV}$
1	I	—	H	1,55	2,24	2,60	—
2		—	CH_3	1,55	2,24	2,64	—
3		—	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	1,57	2,30	2,54	—
4		—	CH_2Ph	1,56	2,32	2,65	—
5		—	$\text{C}_2\text{H}_5=\text{CH}_2$	1,56	2,32	2,66	—
6		—	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	1,57	2,31	2,67	—
7	II	—	H	1,39	1,63	1,85	2,05
8		—	<i>n</i> - CH_3	1,43	1,99	2,19	2,68
9		—	<i>n</i> - OCH_3	1,45	1,90	2,10	2,61
10		—	<i>n</i> - NHCOOCH_3	1,41	1,61	1,99	2,49
11*		—	<i>n</i> -Br	1,31	1,61	2,01	—
12		—	<i>n</i> -Cl	1,35	1,75	2,16	2,59
13*		—	<i>n</i> - NO_2	0,75	1,23	1,52	2,43
14	III	—	H	1,55	1,99	2,29	2,75
15		—	<i>n</i> - CH_3	1,61	1,75	2,02	2,53
16		—	<i>n</i> - NHCOOCH_3	1,53	1,89	2,21	2,43
17		—	<i>n</i> - NHCOCH_3	1,55	1,95	2,31	2,57
18		—	<i>n</i> - OCH_3	1,65	2,01	2,35	2,75
19*		—	<i>n</i> -Br	1,27	1,59	2,00	2,37
20		—	<i>n</i> -Cl	1,49	1,27	2,29	2,55
21*		—	<i>n</i> - NO_2	0,93	1,19	1,45	1,85
22		—	<i>n</i> -COOH	1,47	1,89	2,39	2,51
23		—	<i>n</i> - SO_2NH_2	1,15	1,25	2,41	—
24	IV	H	H	1,47	1,60	2,65	—
25		<i>n</i> - CH_3	<i>n</i> - CH_3	1,49	1,86	2,19	—
26		<i>n</i> - NHCOCH_3	<i>n</i> - NHCOCH_3	1,47	1,87	2,07	2,61
27*		<i>n</i> - NHCOOCH_3	<i>n</i> - NHCOCH_3	1,46	1,61	1,87	1,93
28*		<i>n</i> - NO_2	<i>n</i> - NO_2	0,68	1,15	1,56	1,81
29*		<i>n</i> -Br	<i>n</i> -Br	1,35	1,65	2,07	2,55
30*		<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -Cl	1,35	1,75	2,11	2,35
31		<i>n</i> - CH_3	H	1,47	1,69	1,93	2,19
32		<i>n</i> - OCH_3	H	1,48	1,79	2,63	—
33*		<i>n</i> - NHCOCH_3	H	1,47	1,62	—	—
34		<i>n</i> - OCH_3	<i>n</i> - OCH_3	1,55	1,95	2,09	2,58
35		<i>n</i> -Br	H	1,49	1,56	2,19	2,58
36	V	<i>n</i> - NHCOCH_3	OH	1,53	1,94	2,33	2,63
37		<i>n</i> -Br	NHOH	1,63	2,31	2,70	—
38		<i>n</i> - NHCOCH_3	NHOH	1,69	2,27	2,51	2,73
39		<i>n</i> -Br	NH— <i>m</i> - CH_3Ph	1,59	2,21	2,70	—
40		<i>n</i> - NO_2	NH— <i>m</i> - OCH_3Ph	1,03	1,67	2,37	2,73
41		<i>n</i> - NHCOCH_3	NH— <i>n</i> -BrPh	1,57	1,85	—	—
42*	VI	COC_3H_7	<i>o</i> - OCH_3Ph	1,45	2,17	—	—
43		COC_4H_9	<i>m</i> -ClPh	1,41	2,07	2,68	—
44*		$\text{COC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	<i>n</i> - OCH_3Ph	1,47	2,15	—	—
45*		H	NHCOCH ₃	1,55	2,22	—	—
46*		COCH ₃	NHCOCH ₃	1,19	1,68	—	—
47		COC_2H_5	NHCOC ₂ H ₅	1,45	1,67	2,21	—
48		COC_3H_7	NHCOC ₃ H ₇	1,52	1,92	2,33	—
49	VII	—	Ph	1,73	2,19	2,57	—
50		—	<i>m</i> - OCH_3 — <i>n</i> -OH—Ph	1,81	2,19	2,51	—
51		—	<i>n</i> - OCH_3Ph	1,89	2,18	2,63	—
52		—	<i>o</i> - NO_2Ph	1,13	1,59	1,81	2,19
53*		—	<i>n</i> - $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$	1,91	2,17	—	—

Номер соединения	Серия**	R'	R	$-E_{1/2}^I$	$-E_{1/2}^{II}$	$-E_{1/2}^{III}$	$-E_{1/2}^{IV}$
54		—	Фурил	1,47	1,35	2,19	2,55
55*		—	2-NO ₂ -фурил	1,15	2,25	2,45	2,56
56*		—	CCl ₃	0,89	1,19	1,41	1,59
57	VIII	—	Ph	1,73	2,31	2,69	—
58		—	<i>m</i> -OCH ₃ - <i>n</i> -OH-Ph	1,80	2,29	2,65	—
59		—	<i>n</i> -OCH ₃ Ph	1,90	2,41	2,62	—
60		—	<i>o</i> -NO ₂ Ph	1,11	1,70	2,65	—
61		—	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ Ph	1,96	2,47	2,60	—
62		—	Фурил	1,64	2,33	2,73	—
63*		—	2-NO ₂ -фурил	0,91	1,29	1,60	1,97
64		—	<i>m</i> , <i>n</i> -OCH ₃ -Ph	1,89	2,27	2,67	—
65		—	CH=C(CH ₃) ₂	1,74	1,95	2,43	—
66	IX	Ph	Ph	1,77	2,33	2,67	—
67*		<i>o</i> -NO ₂ -Ph	<i>o</i> -NO ₂ -Ph	1,04	1,54	1,80	2,37
68		<i>n</i> -OCH ₃ -Ph	<i>n</i> -OCH ₃ -Ph	1,85	2,03	2,23	—
69		2-NO ₂ -фурил	2-NO ₂ -фурил	0,83	1,52	2,18	2,43

* Последующие волны частично скрыты разрядом фона; ** серии составляют



При введении в состав деполяризатора двух или трех сульфогрупп количество волн на полярограммах увеличивается до четырех. Необходимо отметить также увеличение числа волн на полярограммах деполяризаторов, в состав которых входят электрохимические активные группы, такие как NO₂, *n*-Br, *n*-Cl, *n*-NHCOOCH₃, CCl₃ (соответственно соединения 13, 22, 23, 40, 52, 55, 60, 63, 67 и 69, 19 и 30, 31, 28, 56). Однако в некоторых случаях введение электроноактивных фрагментов не сопровождается появлением на полярограмме отдельной волны, вследствие близости ее $E_{1/2}$ к потенциалам полуволи, имеющих на

полярограмме волн. В этом случае количество электронов, принятых деполяризатором, возрастает. Так, у соединения 57 $\Sigma n = 3,90$, что соответствует 4e-восстановлению этого деполяризатора, а у изоструктурного ему нитропроизводного (соединение 60) $\Sigma n = 7,84$, что отвечает переносу восьми электронов на одну молекулу. Это связано с восстановлением самой нитрогруппы, на которое, как известно [2], в среде ДМФА затрачивается 4 электрона. Увеличения количества волн на полярограмме соединения 60 по сравнению с соединением 57 не наблюдается. Аналогичное соответствие имеет место и у соединений 14 и 23 (соответственно $\Sigma n = 2,98$ и 6,76).

Наиболее простыми по своему строению из рассматриваемых соединений являются сульфамиды I серии веществ. Для деполяризаторов 1—6 характерно наличие на полярограмме трех волн, первая из которых соответствует 1e-процессу, а суммарное количество электронов составляет три. У соединения 5 число принятых электронов возрастает до пяти, что, по-видимому, связано с присутствием в составе этого деполяризатора винильной группы, на которую распространяется электроноакцепторное влияние карбонильных групп и для которой характерно проявление в этих условиях электрохимической активности при высоких катодных потенциалах с потреблением двух электронов [2]. Для соединений I серии характерно также практически полное отсутствие зависимости $E_{1/2}$ от природы заместителя R. Для первой волны, например, $E_{1/2}^I$ в пределах ошибки измерений для всех соединений составляет $-1,56 \pm 0,01$ В. Этот факт является прямым доказательством отсутствия влияния на реакционный центр деполяризатора и вполне закономерен, если считать, что в качестве последнего выступает связь S—N, значительно удаленная, как видно из строения соединений серии I, от заместителя. Тиадиазольный цикл в этих условиях электрохимической активности не проявляет [1].

Напротив, когда электронное влияние заместителя может без затруднений передаваться на сульфамидную группу, например через цепь сопряженных связей бензольного кольца (соединения 7—35), наблюдается четкая зависимость $E_{1/2}$ от природы R, которая может быть установлена количественно в рамках уравнения Гаммета—Зумана. При этом ρ_π для первой волны восстановления соединений 7—23 практически одинаково (для II серии $\rho_\pi = 0,25$, а для III — 0,23). Этот факт является очень важным при идентификации последовательности восстановления фрагментов сложных сульфамидов, содержащих три и более потенциальных реакционных центров. На основании этого можно заключить, что у деполяризаторов II серии электрохимическую активность проявляет в первую очередь сульфамидная группа, связанная с бензольным кольцом. Действительно, в противном случае $E_{1/2}^I$ не зависел бы от R в связи со значительной удаленностью реакционного центра и заместителя, как это наблюдается у соединений I серии.

У соединений IV серии на их $E_{1/2}^I$ влияют только заместители R, что свидетельствует об электрохимической инертности при этом потенциале сульфамидного фрагмента во 2-м положении тиадиазольного кольца. В этом случае величина ρ_π равна 0,26 и близка к соответствующим параметрам, характеризующим II и III серии соединений*. Напротив, их $E_{1/2}^{II}$ зависит от R', что указывает на определяющую роль природы этого заместителя во второй стадии восстановления соединений серии IV.

Несколько иным представляется механизм электровосстановления соединений серий VII и VIII. Как видно из таблицы, положение сульфогруппы относительно других фрагментов молекулы не оказывает заметного влияния на ее полярографическое поведение, следствием чего является близость $E_{1/2}$ в указанных рядах веществ. Такое поведение

* Такой анализ возможен в предположении об отсутствии взаимовлияний заместителей R и реакционного центра, что является логическим следствием установленной выше закономерности.

деполяризаторов в сочетании с заметной чувствительностью $E_{1/2}^I$ к влиянию на него R ($\rho_{\pi}=0,28$ и $0,29$ соответственно для VII и VIII серий веществ) позволяют идентифицировать в качестве реакционного центра азометиную группировку, связанную с бензольным кольцом. Вторая стадия восстановления соединений серий VII и VIII, очевидно, протекает по-разному. Если $E_{1/2}^{II}$ в первом случае практически не зависит от R и равен $-2,17 \pm 0,01$ В, то во втором он чувствителен к R с $\rho_{\pi}=0,27$. Это, возможно, связано с участием во второй стадии катодного процесса разных реакционных центров. В первом случае — сульфамидной группы, пространственно отделенной от R, а во втором — азометиновой, восстановление которой завершается.

При оценке взаимосвязи между $E_{1/2}^I$ и сахароснижающей активностью установлено, что такая связь имеет сложный характер: для части соединений с уменьшением $E_{1/2}^I$ биологическая активность падает (соединения 1—6, 42—48), а для других прямой взаимосвязи между указанными параметрами не наблюдается. Такой же сложный характер имеет зависимость между числом сульфогрупп в молекуле и сахароснижающей активностью. Одной из причин такого факта, по-видимому, является наличие большого числа реакционных центров в молекулах полифункциональных сульфамидов, а также изменение в некоторых случаях самого механизма восстановления этих деполяризаторов вследствие их сложного строения.

Таким образом, полярографическая активность изученных веществ зависит от количества сульфогрупп в молекуле, их взаимного положения, а также наличия других фрагментов, способных к восстановлению, что необходимо учитывать при поиске взаимосвязи между $E_{1/2}^I$ и сахароснижающим действием сульфамидов 1, 3, 4-тиадиазольного ряда.

1. *Исследование полярографического восстановления алкил- и ариламинов 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфонилуксиминовой кислоты, проявляющих сахароснижающую активность* / В. А. Шаповалов, В. Д. Безуглый, Ж. П. Булада и др.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 6, с. 623—626.
2. *Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д.* Полярография в органической химии.— Л.: Химия, 1975.— 352 с.

Харьковский государственный
фармацевтический институт

Поступила
11 мая 1981 г.

УДК 667.644:621.359.3:66.063.6

ФОРМИРОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

З. Р. Ульберг, Ю. Ф. Дейнега, В. И. Подольская, Ю. В. Нижник, Г. Л. Дворниченко

Одним из новых направлений в области электрохимического осаждения является формирование композиционных многослойных покрытий. К ним относятся покрытия, состоящие из металлополимерного (грунта) и полимерного слоев, обладающие повышенными антикоррозионными и электроизоляционными свойствами [1, 2]. Образование осадка при электрофоретическом осаждении дисперсий происходит в результате гомо- и гетерокоагуляции частиц в приэлектродной зоне. В случае водно-органических сред коагуляция определяется действием избыточных (по сравнению с объемом) концентраций электролита, выделяющегося в ходе электрохимических реакций разложения дисперсионной среды и ПАВ [3]. Варьирование состава и проводимости металлополимерного слоя открывает возможность для регулирования кинетики электрохимических реакций на электродах и, тем самым, потока коагулирующих ионов и процессов агрегатирования частиц полимеров. Ис-