

вності досліджених систем знаходить підтвердження в розрахунках енергії активації. Найбільш активний катализатор працює вже при кімнатній температурі з незначною енергією активації.

Список використаних джерел

1. CO oxidation catalyzed by silver nanoclusters: mechanism and effects of charge / D. Tang, Z. Chen, J. Hu [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 12829–12837.
2. Физико-химические свойства и каталитическая активность оксидных Fe-Co-Cu катализаторов в реакции окисления CO / В. К. Яцимирский, Ю. В. Максимов, И. П. Суздаев [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т.39, № 6. – С. 70–72.

3. Гайдай С.В. Активность оксидных Cu-Co-Fe катализаторов окиснения CO та їх фізико-хімічні характеристики: Автореф. дис. канд. хім. наук :02.00.04 / Київськ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – К., 2004. – 18 с.

4. Карташова Т.В. Каталитична активність оксидних систем, нанесених на окиснене кісточкове активоване вугілля // Междунар. школа-семинар для молодих учених "Наноматериалы в химии и биологии", Киев, 18-21 мая 2004. – Киев, 2004. – С. 65.

5. Оксидные Cu-Co-Fe катализаторы окисления CO, нанесенные на углеродные нанотрубки / Е. В. Ищенко, В. К. Яцимирский, А. Г. Дяченко [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 222–226.

6. Кінетичні закономірності окиснення CO на оксидному Fe-Co-Cu катализаторі та Co_2O_3 / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко [та ін.] // Доповіді НАН України. – 2003. – № 9. – С. 156–159.

7. Holodets G. I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen / G. I. Holodets. – Amsterdam: Elsevier Sc. Publ., 1983. – 567 p.

Надійшла до редколегії 31.05.13

Е. Ищенко, д-р хім. наук, С. Гайдай, канд хім. наук, Т. Захарова, канд хім. наук, О. Беда, канд хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Т. Карташова, канд хім. наук,
Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, Киев

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ CO НА НАНЕСЕННОЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ОКСИДНОЙ Cu-Co-Fe СИСТЕМЕ

Изучена кинетика окисления CO на оксидной Cu-Co-Fe системе, нанесенной на углеродные нанотрубки, и показано, что экспериментальные данные согласуются с кинетической схемой Или-Ридила в полном соответствии с результатами исследованной массивных оксидных Cu-Co-Fe катализаторов. Предложенный механизм обоснован соответствующим кинетическим уравнением, на основании которого рассчитаны эффективные константы скорости реакции ($K_{эф}$) и определены активационные параметры ($E_{ак}$) процесса окисления CO на данных катализаторах.

Ключевые слова: катализатор, монооксид углерода, кинетика, углеродные нанотрубки, оксидная Cu-Co-Fe система.

E. Ischenko, Professor, S. Gayday, PhD, T. Zakharova, PhD, O. Byeda, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
T. Kartashova, PhD,
O.O. Bohomolets National Medical University, Kyiv

KINETICS OF CO OXIDATION ON Cu-Co-Fe OXIDE CATALYSTS SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES

Kinetics of CO oxidation on Cu-Co-Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes is investigated and it is shown, that the kinetic experimental data are submitted to the Eley-Readil mechanism in good agreement with bulk Cu-Co-Fe oxide catalysts. The data of activation energy for CO oxidation was determined for this catalyst.

Key words: catalyst, carbon monoxide, kinetics, carbon nanotubes, oxide Cu-Co-Fe system.

УДК 541.128

А. Яцимирський, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РОЗРАХУНОК pK_a ФЕНОЛІВ ТА ТІОЛІВ ЯК МОДЕЛІ ДЛЯ ОЦІНКИ КИСЛОТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ

Були обрховані pK_a ряду тіолів та фенолів з відхиленням від експериментальних значень менше одиниці. Апробовану методику можна застосувати для теоретичної оцінки кислотності катализаторів на активованому вугіллі з різними функціональними групами прищепленими до поверхні.

Ключові слова: активоване вугілля, кислотність, каталіз.

Одним з найперспективніших носіїв для створення твердих кислотно-основних катализаторів є активоване вугілля (АВ). Перевагами АВ є його висока питома поверхня та можливість хімічного прищеплення певних груп з утворенням стійких С-Х зв'язків (Х=S, N).

Для моделювання поверхні АВ було обрано поліциклічні ароматичні вуглеводні типу коронена $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$. За обрахунками для $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ і $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ спостерігається зменшення довжини та зростання порядку зв'язку периферійних зв'язків С-С. Однак зміни параметрів зв'язку С-С прямують до певної границі [1] і адекватною моделлю може слугувати вже $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$.

Методики модифікування АВ передбачають отримання умовної сполуки $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{SH}$, або $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{SHX}$, де Х= Br, CF_3 , CCl_3 , Н, ОН тощо, з кінцевим продуктом $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{H}$. Для вивчення властивостей таких катализаторів, оцінки їхньої каталітичної активності було б цікаво обчислити, або принаймні оцінити їхню кислотність. Її можна оцінити за реакцією депротонування, за константою кислотності, або за pK_a в розчині. Визначення кислотності в розчині є кращим наближенням до реальності. Визначення pK_a експериментальним шляхом нашоветується принаймні на дві труднощі: складність самого екс-

перименту та великий розкид розмірів часточок АВ. Існує досить багато варіантів теоретичного розрахунку pK_a [2, 3]. Для теоретичного обрахунку pK_a є проблемою те, що вона має логарифмічну залежність, і тому дуже чутлива до точності визначення енергії Гіббса.

Був обраний метод за яким проводиться кореляція між експериментальним значенням pK_a та обрахованим значенням різниці електронної енергії за присутності розчинника [4]. $pK_a = -\lg K_a = \frac{\Delta G_f}{2,303RT} =$

$= a_f \Delta E_{el}^{aq} + b_f$, де а та b – параметри, що визначаються методом найменших квадратів (вони містять систематичні похибки квантово-хімічної і сольватаційної моделей, ентропійні ефекти тощо), f – визначає певний клас сполук (за функціональною групою), а $\Delta E_{el}^{aq} = E_{A^-} - E_{AH}$ різниця між електронною енергією аніона та електронною енергією молекули.

Для використання цієї методики потрібні експериментальні значення pK_a , але більш-менш широко вони є для малих ароматичних молекул. Для поліароматичних

вуглеводнів, наприклад коронена чи антрацена, практично немає даних щодо pK_a його похідних.

Для ряду фенолів та тіолів було адаптовано цю методику [5] для програмного пакету ORCA [6]. Оскільки метою є розрахунок pK_a для досить великої молекули, то слід користуватися максимально економним варіантом розрахунку при збереженні прийнятної точності.

Такою прийнятною точністю вважають одну одиницю pK_a (5,703 кДж/моль для енергії). В табл.1 наведено дані для фенолів та тіолів, розраховані програмним пакетом ORCA функціоналом OLYP Ahlrichs-VTZ базис [7] в присутності води як розчинника. Експериментальні дані наведені з роботи [8].

Таблиця 1

Експериментальні та обраховані величини pK_a деяких фенолів та тіолів

Назва	pK_a , Exp	pK_a , Calc	ΔpK_a	Назва	pK_a , Exp	pK_a , Calc	ΔpK_a
2,4,5-триметилфенол	10,89	11,00	0,11	бутан-11-тіол	10,66	10,50	-0,16
2-метилфенол	10,32	10,32	0,00	етантіол	10,61	10,34	-0,27
4-метоксифенол	10,24	10,52	0,28	3-меркаптопропан-1,2-діол	9,46	9,70	0,24
3-метилфенол	10,09	10,13	0,04	метилтіогліколят	8,08	7,95	-0,13
фенол	9,98	9,90	-0,08	4-метилбензотіол	6,82	6,96	0,14
3-амінофенол	9,96	10,27	0,31	3-амінобензотіол	6,79	7,06	0,27
3-гідроксифенол	9,44	9,67	0,23	4-метоксибензотіол	6,78	7,08	0,30
4-хлорфенол	9,38	9,21	-0,17	3-метилбензотіол	6,66	6,90	0,24
4-бромфенол	9,35	9,11	-0,24	тіофенол	6,62	6,64	0,02
3-хлорфенол	8,88	8,79	-0,09	3-гідрокситіофенол	6,5	6,50	0,00
3-бромфенол	8,87	8,69	-0,18	4-хлорбензотіол	6,14	5,99	-0,15
4-гідроксиохинолін	8,47	7,74	-0,73	4-бромбензотіол	6,02	5,92	-0,10
3-нітрофенол	8,36	8,10	-0,26	3-хлорбензотіол	5,78	5,69	-0,09
4-ціанофенол	7,95	7,46	-0,49	3-нітробензотіол	5,24	4,96	-0,28
2,6-дінітрофенол	3,73	4,57	0,84				

Як можна побачити, відхилення значення pK_a обчисленого від експериментального (ΔpK_a) не перевищують одиниці, що є цілком задовільним результатом. Максимальні відхилення можна спостерігати в азотвмісних сполуках, а також в 4-метоксibenзентіолі. Здатність до передбачення методу досить висока. В цілому ΔpK_a для тіолів менші ніж для фенолів.

Окрім абсолютного значення pK_a цікава відносна кислотність в ряду однотипних сполук. Можна побачити, що здатність методу до передбачення відносної кислотності дещо краща, ніж для абсолютних значень кислотності.

Якщо кислотність сполуки різко відрізняється одна від одної, тоді, не зважаючи на похибку в обчисленні абсолютного значення, є вірний порядок слідування за кислотністю, як, наприклад, для 2,6-дінітрофенолу.

Для кращого визначення відносного порядку кислотності можна і необхідно прослідкувати закономірності впливу різних груп. Можна побачити, що похибка виникає при обчисленні pK_a для сполук, де є неподілені електронні пари. Зі збільшенням розміру атому цей ефект стає не таким різким, як можна це побачити на прикладі тіолів.

Таблиця 2

Енергія Гібса (кДж/моль) реакції депротонування для деяких фенолів та тіолів.

Сполука	ΔG , Exp	Література	ΔG , Calc	$\Delta(\Delta G)$	Сполука	ΔG , Exp	Література	ΔG , Calc	$\Delta(\Delta G)$
3-нітрофенол	1371	[9]	1219	152	3-меркаптопропіонова кислота	1391	[12]	1435	-44
аміак	1657	[10]	1777	-120	метантіол	1467	[13]	1496	-29
4-ціанофенол	1363	[9]	1310	53	1,4-бутандітіол	1429	[14]	1457	-28
4-хлорфенол	1409	[9]	1393	16	етантіол	1460	[13]	1484	-24
2-метилфенол	1434	[9]	1422	12	бутан-1-тіол	1454	[15]	1476	-22
фенол	1437	[11]	1427	10	тіофенол	1395	[16]	1390	5
4-метоксифенол	1440	[9]	1431	9					
3-амінофенол	1441	[9]	1448	-7					

Джерелом похибки може бути обчислення електронної енергії як такої, тобто в вакуумі, й сольватні ефекти. Метод розрахунку pK_a не дозволяє розділити ці впливи. Можна побачити, що для більшості сполук є ефекти взаємокомпенсації різних енергетичних внесків, але не для всіх. Деякі висновки можна зробити, якщо подивитися на енергії в реакції депротонування в газовій фазі. Якщо наприклад в формулі для розрахунку кислотності розкласти ΔG_r на такі складові, як ΔG_r депротонування в газовій фазі, а потім ΔG сольватації окремо кожної складової, то переважний внесок буде від ΔG_r в газовій фазі.

На жаль, експериментальних даних як для pK_a , так і для ΔG реакції депротонування бракує. Для тіолів не вдалося знайти дані для сполук з нітро-, чи аміногрупою серед тих, для яких були обраховані значення pK_a . В таблиці 2 наведено дані щодо енергії Гібса для реакції депротонування. Точність експериментальних даних

становить 8–9 кДж/моль. Обчислені дані ΔG програмою ORCA функціоналом OLYP Ahlrichs-VTZ базис [7].

Між розрахованими і експериментальними значеннями існують розбіжності, зменшити які можна застосувавши вищі та складніші рівні розрахунків. Але точніші розрахунки проводити не доцільно, оскільки застосувати їх для великих модельних молекул складно. Групи, що містять кисень та особливо азот, ймовірно мають різкий розподіл електронної густини і недосконалий опис неподілених електронних пар. Видно, що відхилення як для фенолів, так і для тіолів приблизно однакової величини та однакового характеру для кожного типу сполук. Оскільки проводиться лінеаризація для розрахунку pK_a , то цей ефект нівеликується. Можна побачити на прикладі тіофенолу та фенолу, де водень відщеплюється з різних центрів, що зі збільшенням розміру атому похибка в розрахунку менша. Для 4-метокс-, та 3-амінофенолів неправильне передбачення кислотності викликано радше за все при визначенні енергії сольватації.

Таким чином, запропоновану методику визначення кислотності можна застосовувати. Слід провести ще детальніші дослідження для деяких функціональних груп і спробувати встановити системний характер похибки в розрахунок кислотності принаймні в одготипному ряду сполук. Є тенденція до заниження кислотності ароматичного типу сполук з аміногрупою. Отримано параметри, за якими можна буде розраховувати кислотність для модельних сполук.

Список використаних джерел

1. Реакционная способность двойных связей в активированном угле: квантово-химическое исследование / Д. А. Быков, А. Н. Задерко, А. М. Дацюк [и др.] // Теор. Эксперим. химия. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 30–34.
2. Avoiding gas-phase calculations in theoretical pKa predictions / R. Casasnovas, D. Fernandez, J. Ortega-Castro [et al.] // Theor. Chem. Acc. – 2011. – Vol. 130. – P. 1–13.
3. Schmidt am Busch M. Accurate pKa determination for a heterogeneous group of organic molecules / M. Schmidt am Busch, E.W. Knapp // ChemPhysChem. – 2004. – Vol. 5. – P. 1513–1522.
4. Zhang S. Reliable and efficient first principles-based method for predicting pKa Values. 1. Methodology / S. Zhang, J. Baker, P. Pulay // J. Phys. Chem. – 2010. – Vol. 114. – P. 425–431.
5. Бондар Г. М. Квантово-механічний розрахунок рKa для фенолів та тиолів // Збірка тез доповідей Чотирнадцятої Міжнародної конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", Київ 15-17 травня 2013. – К., 2013. – С.136.
6. ORCA An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package ORCA Version 2.8 Users Guide. – 2010. – <http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/description.php>.

7. Schäfer A. Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms Li to Kr / A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 97, No. 4. – P. 2571–2577.

8. Zhang S. A reliable and efficient first principles-based method for predicting pKa Values. 2. Organic Acids / S. Zhang, J. Baker, P. Pulay // J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol. 114, No. 1. – P. 432–442.

9. Kebarle P. Intrinsic acidities of substituted phenols and benzoic acids determined by gas phase proton transfer equilibria / P. Kebarle, T.B. McMahon // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 2222–2230.

10. MacKay G. J. Absolute gas-phase acidities of CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, (CH₃)₂NH, and (CH₃)₃N / G. J. MacKay, R. S. Hemsworth, D. K. Bohme // Can. J. Chem. – 1976. – Vol. 54. – P. 1624–1642.

11. Cumming J. B. Summary of gas phase measurements involving acids AH. Entropy changes in proton transfer reactions involving negative ions. Bond dissociation energies D(A-H) and electron affinities EA(A) / J. B. Cumming, P. Kebarle // Can. J. Chem. – 1978. – Vol. 56. – P. 1–9.

12. Caldwell G. Gas phase acidities of aliphatic carboxylic acids, based on measurements of proton transfer equilibria / G. Caldwell, R. Renneboog, P. Kebarle // Can. J. Chem. – 1989. – Vol. 67. – P. 611–618.

13. Bartmess J. E. Scale of acidities in the gas phase acidity scale from methanol to phenol / J. E. Bartmess, J. A. Scott, R. T. McIver Jr. // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101. – P. 6046–6056.

14. Karty J. M. The RS-center dot HSR hydrogen bond: acidities of alpha,omega- dithiols and electron affinities of their monoradicals / J.M. Karty, Y. S. Wu, J. I. Brauman // J. Am.Chem.Soc. – 2001. – Vol. 123. – P. 9800–9805.

15. Taft R. W. Structural and solvent effects evaluated from acidities measured in dimethyl sulfoxide and in the gas phase / R. W. Taft, F. G. Bordwell // Acc. Chem. Res. – 1988. – Vol. 21. – P. 463–469.

16. Acidity trends in alpha,beta-unsaturated sulfur, selenium, and tellurium derivatives: comparison with C-, Si-, Ge-, Sn-, N-, P-, As-, and Sb-containing analogues / J. C. Guillemin, E. H. Riague, J. F. Gal [et al.] // Chem.Eur.J. – 2005. – Vol. 11. – P. 2145–2153.

Надійшла до редколегії 31.05.13

А. Яцимирский, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

РАССЧЕТ pK_a ФЕНОЛОВ И ТИОЛОВ КАК МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ КИСЛОТНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА АКТИВОВАННОГО УГЛЯ

Для ряда тиолов и фенолов были рассчитаны pK_a с отклонением от их экспериментальных значений менее единицы. Апробированную методику можно применить для теоретической оценки кислотности катализаторов на активированном угле с привитыми на поверхности различными функциональными группами.

Ключевые слова: активированный уголь, кислотность, катализ.

A. Yatsymyrsky, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CALCULATION OF pK_a OF PHENOLS AND THIOLS AS A MODEL TO EVALUATE THE ACIDITY OF CATALYSTS ON ACTIVATED CHARCOAL

It was calculated a pK_a values for set of the phenols and thiols. The pK_a values don't deviate from its experimental values more than one unit. Tested method can be applied to theoretical predication of the acidity of activated charcoal catalyst with different functional groups on its surface.

Key words: activated charcoal, acidity, catalysis.

УДК 547.853.7

D. Milokhov, PhD-Student, O. Khilya, PhD, Yu. Volovenko, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF 2,6-DIAMINO-5-HETARYLPYRIMIDINES AS POTENTIAL ANTIFOLATES

The ring transformation reactions of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetoneitriles with guanidine as 1,3-N,N-binucleophiles have been investigated. The method allows obtaining diaminopyrimidines, which have been of great interest in recent years due to their potent biological and pharmacological properties.

Key words: antifolate agents, diaminopyrimidines, 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetoneitriles.

Introduction. Tetrahydrofolate cofactors are essential for the biosynthesis of purines, certain amino acids (serine, methionine), and thymidine. Most bacteria and plants produce these folate cofactors by de novo biosynthesis. Compounds that interfere with this pathway, antifolate agents, have found use in the clinic as antibacterials, antimalarials, and anticancer drugs [1].

Dihydrofolate reductase (DHFR) is an essential enzyme and plays a key role in the folate biosynthetic pathway. DHFR catalyzes the nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADPH) dependent reduction of 7,8-dihydrofolate to tetrahydrofolate (THF). THF is then converted to 5,10-methylenetetrahydrofolate (5,10-CH₂THF) by serine hydroxymethyltransferase (SHMT) which supplies one-carbon unit from L-serine. 5,10-

CH₂THF is a vital cofactor for the methylation of 2'-deoxyuridine-5'-monophosphate (dUMP) monophosphate to 2'-deoxythymidine-5'-monophosphate (dTMP) catalyzed by thymidylate synthase (TS) [1, 2].

Inhibition of the folate cycle prevents biosynthesis of thymidine leading to inhibition of DNA biosynthesis and thus to inhibition of cell growth and proliferation. DHFR is an important target for drug development against cancer and a variety of infectious diseases caused by bacteria, protozoa, and fungi. DHFR inhibitors have been in clinical use for over 50 years as well-known anticancer, antibacterial, and antimalarial drugs, for example, methotrexate (MTX), trimethoprim (TMP), and pyrimethamine (PYR) (Fig. 1). In the past decade, an intensive search for more safer and potent compounds as