


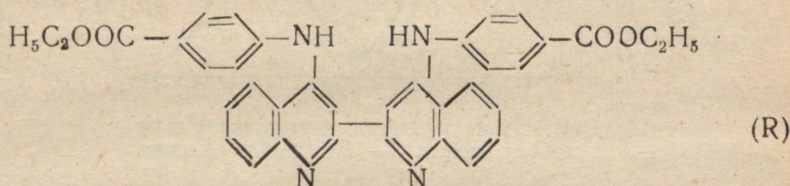
## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ 4,4'-п-КАРБЕТОКСІАНІЛІНО-2,2'-ДИХІНОЛІЛУ З КУПРА-ІОНАМИ

А. Л. Гершунс, Л. Г. Гриньова

У попередніх повідомленнях [1, 2] нами викладені результати дослідження ізоамілового ефіру 2,2'-біцинхонінової кислоти і показано, що введення в 4,4'-положення 2,2'-дихінолілу карбетоксильних груп збільшує інтенсивність поглинання  $\text{Cu}^+$ -комплексу. Одним із авторів показано, що введення груп

$-\text{NH}-$   також різко збільшує  $\epsilon_{\lambda_{\text{мак}}}$  комплексів. Можна

було припустити, що  $\text{Cu}^+$ -комплекс 4,4'-п-карбетоксіаніліно-2,2'-дихінолілу



матиме максимальний коефіцієнт молярного поглинання. Дане дослідження підтвердило це припущення і, як виявилось, (R) дає комплекс, що перевищує по  $\epsilon_{\lambda_{\text{мак}}}$  не тільки 2,2'-дихіноліл, але і всі відомі аналоги, включаючи батофенантролін.

Природно, що було цікаво детально дослідити комплексоутворення (R). Загальна методика одержання забарвленого комплексу полягала в інтенсивному розмішуванні при температурі  $20 \pm 1^\circ \text{C}$  рівних об'ємів розчину реагента в бутиловому спирті з водним розчином солі міді, солянокислого гідроксиламіну і ацетатного буфера. Після виділення і центрифугування забарвленого шару проводилось фотометрування на СФ-4а. Встановлено, що розчини реагента підлягають законові Бера в межах досліджуваних концентрацій від  $2 \cdot 10^{-4}$  м/л до  $2 \cdot 10^{-6}$  м/л, а розчини комплексу — в межах концентрацій від  $4 \cdot 10^{-5}$  м/л до  $4 \cdot 10^{-6}$  м/л на ділянках довжин хвиль від 370 до 700 нм. Криві світлопоглинання (R) і його комплексу наведено на рис. 1.

Дослідження залежності комплексоутворення від рН показало, що оптична густина розчину комплексу залишається сталою в межах рН 5,8—6,6 (рис. 2). Процесу комплексоутворення при більш низьких рН заважає протонізація гетероатома, при рН 6,6 — гідроліз іонів міді. Відсутність зміщення макси-

муму поглинання комплексу при різних рН 2,6—7,0 і співвідношеннях  $\text{Cu}^+ : R$  свідчить про наявність в даних умовах тільки одного комплексу.

Для досягнення максимального виходу комплексу достатній трикратний надлишок реагенту. Забарвлення не міняється протягом кількох діб.

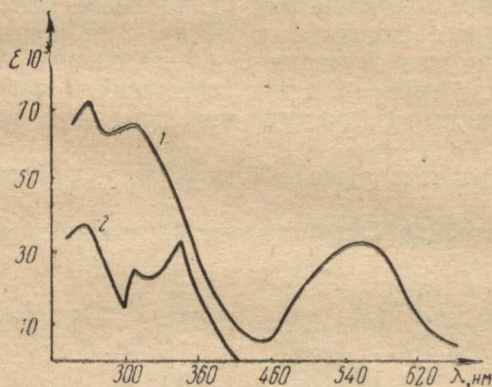


Рис. 1. Спектри поглинання розчину в бутіловому спирті: 1— $R$ ; 2— $\text{Cu}^+$ -комплекс  $R$ .

Склад комплексу  $R$  з  $\text{Cu}^+$ -іонами встановлений методом ізомольярних серій [4] і з допомогою кривих насичення [5]. Обид-

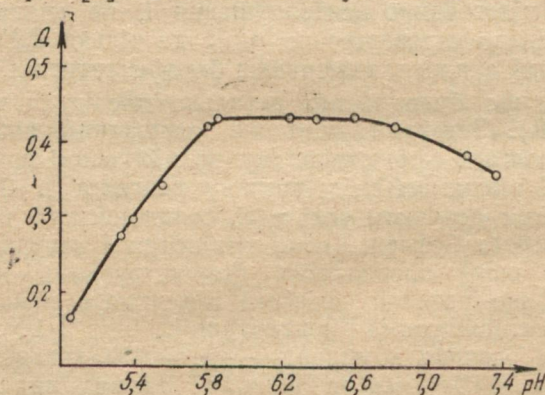


Рис. 2. Залежність  $D$ —рН процесу комплексоутворення при взаємодії  $\text{Cu}^+$  з  $R$ .

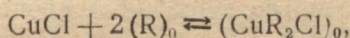
ва методи показали один і той же склад комплексу мідь: реагент = 1 : 2.

Коефіцієнти молярного поглинання розраховані за методом Н. П. Комаря [6] для довжин хвиль 530—590 нм. Результати

статистичної обробки із застосуванням критерію Стюдента для  $\alpha=0,95$  наводяться в таблиці.

| $\lambda$ | $\varepsilon_{\lambda}$ | $s^2$ | $n$ |
|-----------|-------------------------|-------|-----|
| 530       | $15350 \pm 80$          | 18500 | 15  |
| 540       | $16500 \pm 70$          | 17390 | 15  |
| 550       | $17090 \pm 100$         | 35034 | 15  |
| 556       | $17370 \pm 30$          | 2542  | 14  |
| 560       | $17310 \pm 80$          | 20440 | 15  |
| 570       | $16890 \pm 100$         | 33728 | 15  |
| 580       | $15340 \pm 100$         | 35490 | 13  |
| 590       | $12990 \pm 100$         | 39595 | 14  |

При оптимальному значенні рН процес комплексоутворення можна записати:



$$K = \frac{x}{(c_1 - 2x)^2(c_2 - x)}, \quad (1)$$

де  $x = \frac{D}{\varepsilon l}$ ;

$c_1$  — початкова концентрація реагенту в органічній фазі;

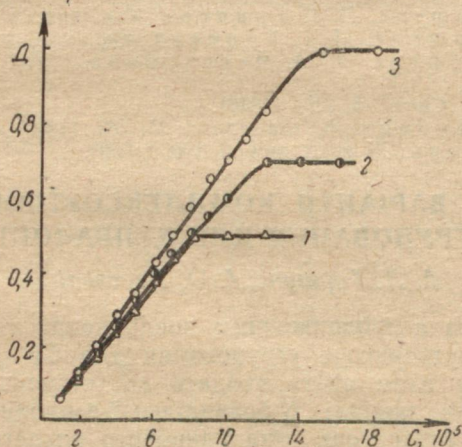
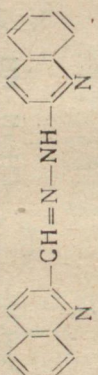
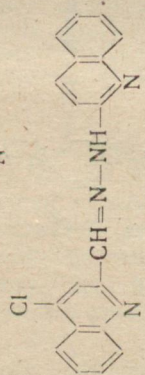
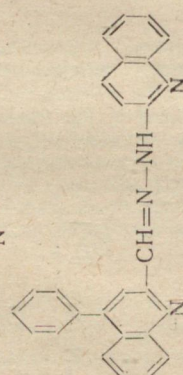
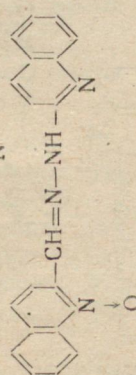
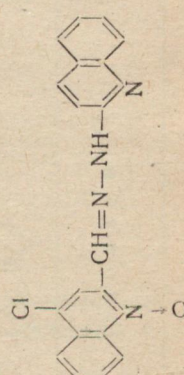
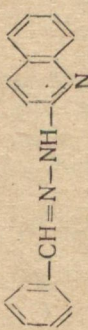
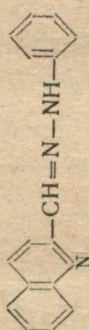
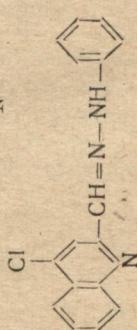
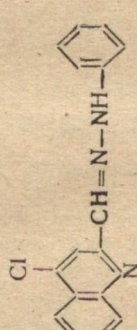
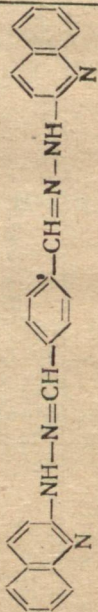


Рис. 3. Залежність оптичної густини  $\text{Cu}$ -комплексу ( $\text{R}$ ) від надлишку реагенту при початковій концентрації міді: 1— $3 \cdot 10^{-5}$  м/л; 2— $4 \cdot 10^{-5}$  м/л; 3— $6 \cdot 10^{-5}$  м/л.

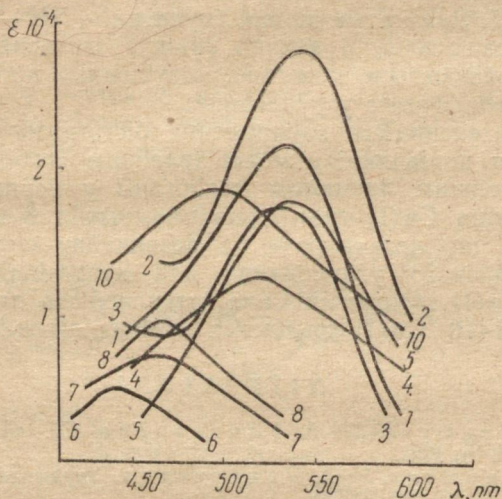
$c_2$  — початкова концентрація міді у водній фазі;  
 $c_2 - x$  — рівноважна концентрація міді у водній фазі;



| № | Сполуки   | Т <sub>пл</sub> ,<br>°C | Колір та форма кристалів | Брутто-формула       | Аналіз на азот, % |          | Вихід, % |
|---|---|-------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------|----------|----------|
|   |   |                         |                          |                      | обчислено         | знайдено |          |
| 1 |   | 234—235                 | жовті голки              | $C_{19}H_{14}N_4$    | 18,77             | 18,20    | 79       |
| 2 |  | 232—233                 | жовті голки              | $C_{19}H_{13}N_4Cl$  | 16,83             | 16,95    | 60       |
| 3 |   | 214—215                 | жовті голки              | $C_{23}H_{18}N_4$    | 14,97             | 14,95    | 57       |
| 4 |  | 230—231                 | коричневі пластинки      | $C_{19}H_{14}N_4O$   | 17,82             | 17,80    | 50       |
| 5 |   | 231—232                 | жовто-зелені голки       | $C_{19}H_{13}N_4OCl$ | 16,06             | 16,14    | 50       |

| №  | Сполуки   | T <sub>пл</sub> ,<br>°C | Колір та форма кристалів | Брутто-формула                                     | Аналіз на азот |          | Вихід, % |
|----|---|-------------------------|--------------------------|--|----------------|----------|----------|
|    |   |                         |                          |  | обчислено      | знайдено |          |
| 6  |  | 152—153                 | світло-жовті голки       | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>     | 16,99          | 16,80    | 51       |
| 7  |   | 205—206                 | жовті голки              | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>     | 16,99          | 17,40    | 71       |
| 8  |  | 201—202                 | жовто-оранжеві пластинки | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Cl  | 14,91          | 14,84    | 35       |
| 9  |   | 229—230                 | жовті пластинки          | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OCl | 14,11          | 14,30    | 70       |
| 10 |   | 251—252                 | жовті пластинки          | C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub>     | 20,17          | 19,87    | 65       |

Сполуки типу (а) одержані конденсацією в метанолі альдегідів з 8-амінохінальдином, гідразони (б) — взаємодією 2-хінолілгідрозину з відповідними альдегідами. В таблиці зведені дані про нові сполуки. При інтенсивному розмішуванні розчинів комплексоутворювачів з водяними розчинами, які містять гідроксиламін, нітрат міді і ацетатний буфер, з'являються інтенсивно забарвлені спирторозчинні Cu (I)-комплекси. Ми зняли криві світлопоглинання комплексів (рис. 1), визначили їх склад Cu :



Криві світлопоглинання розчинів Cu(I)-комплексів у ізоаміловому спирті: хінолін-2-гідразонів хінальдинового альдегіду (1), 4-хлорхінальдинового (2), 4-фенілхінальдинового (3), N-окису хінальдинового (4), N-окису 4-хлорхінальдинового (5), бензальдегіду (6), фенілгідразонів: хінальдинового альдегіду (7), 4-хлорхінальдинового (8) та бісхінолілгідрозону терефталового альдегіду (10).

L=1:2, залежність комплексоутворення від рН (оптимальний інтервал 5,5—6,5) та від надлишку реагенту. Дослідження показало, що комплекс заряджений позитивно.

Одержані результати дозволяють зробити такі висновки.

Нові комплексоутворювачі дають комплекси з Cu (I)-іонами, які в літературі досі ще не описувались. У роботах [4, 5] відмічено, що аналоги утворюють комплекси з Fe (II), Cu (II) та Pd (II).

Наявність двох хінолінових ядер у гідразонах не тільки збільшує інтенсивність забарвлення комплексу, а й дає батохромне зрушення ( $\sim 70$  нм).

Утворення  $\text{Cu(I)}$ -комплексу відбувається за рахунок устанавлення координаційного зв'язку з гетероатомом і центральним атомом азоту містка  $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-$ . При блокуванні гетероатома ( $\text{N}$ -окис) комплекс не утворюється (див. табл. сполука 9).

Утворення  $\text{Cu(I)}$ -комплексу йде за рахунок угруповання  $-\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{N}-$ , а не  $-\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{N}=\text{}$ , що видно при порівнянні кривих світлопоглинання комплексів сполук 1 і 4, а також 2 і 5. Заміна метинової групи на  $-\text{NH}-$  не виключає утворення комплексів, а значно знижує інтенсивність забарвлення. Це пояснюється, можливо, порушенням просторової конфігурації специфічного угруповання.

Велика інтенсивність забарвлення бісгідразону (табл., сполука 10) при порівнянні з моногідразоном (табл., сполука 6) зумовлена довшим ланцюгом кон'югації у першому випадку.

Дослідження  $\text{Cu(I)}$ -комплексів азометинів 8-амінохінальдину показало, що незважаючи на незвичайну структуру, наявність специфічного угруповання для купра-іонів обумовлює утворення  $\text{Cu(I)}$ -комплексів, але інтенсивність забарвлення їх невелика ( $E_{470}$   $\text{Cu(I)}$ -комплекса  $\text{N}$ -бензиліден-8-амінохінальдина 3960).

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. Л. Гершунс, И. А. Растрепина. Сб. «Азометины». Изд-во Ростовск. ун-та, 1967.
2. А. Л. Гершунс, И. А. Растрепина. Труды комиссии по анал. химии АН СССР, 17, 242, (1969).
3. А. Л. Гершунс, И. А. Растрепина. Укр. хим. ж., 36, (1970).
4. M. L. Heit, D. E. Ryan. Anal. chim. Acta, 34, 407, (1966).
5. R. E. Jensen, N. C. Bergmann, R. J. Helvig. Anal. Chem., 40, 624, (1968).

### СИНТЕЗ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ 5-(5-СУЛЬФО-2-ТІАЗОЛІЛАЗО)-2,4-ДІОКСИБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ І 4-(5-СУЛЬФО-2-ТІАЗОЛІЛАЗО)-2- НІТРОРЕЗОРЦИНУ

*Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, О. О. Олійник*

Раніше були описані синтезовані нами аналоги 4-(2-тіазолілазо)-резорцину: 4-(5-сульфо-2-тіазолілазо)-резорцин, скорочено названий S-TAP і 4-(2-тіазолілазо)-2-нітрорезорцин або TАНР [1]. При дослідженні з'ясувалась відносно невисока розчинність їх у воді. Щоб збільшити останню, було вирішено ввести в перший з них карбоксильну групу (положення 1 в ядрі резорцину), а в другий — сульфогрупу (положення 5 в ядрі тіазолу). Велика розчинність таких сполук, які ми далі називаємо



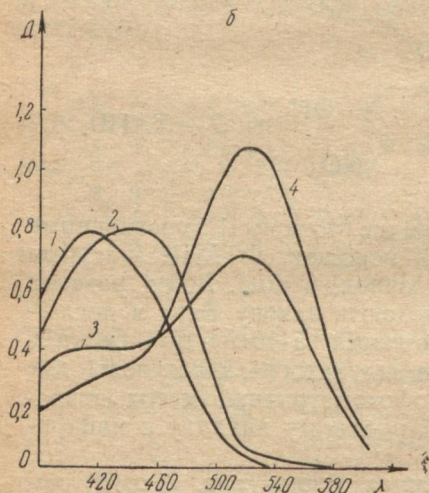
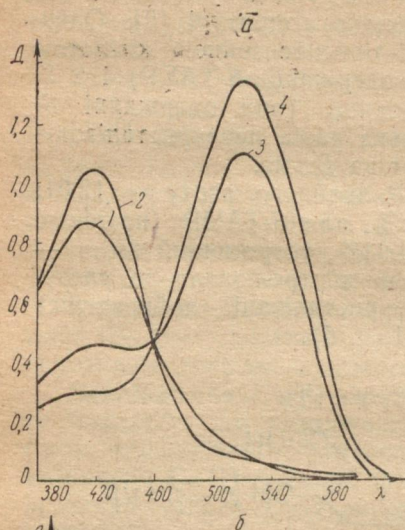


Рис. 1. Криві світлопоглинання реагентів:  
 а. *S*-ТАКР,  $C=3,95 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 1—рН 1,25, 2—рН 3,25; 3—рН 8,06,  
 4—рН 10,74.  
 б. *S*-ТАНР,  $C=4,17 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 1—рН 1,25; 2—рН 8,06; 3, 4—рН 9,92.

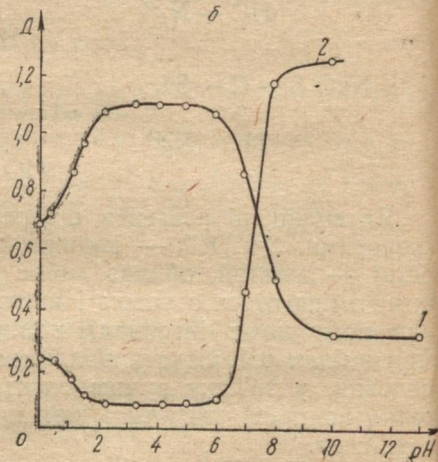
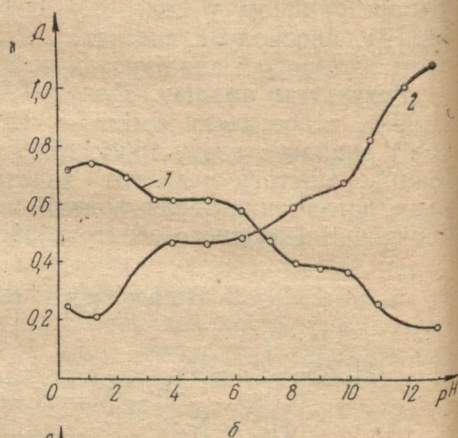


Рис. 2. Криві  $D$ —рН реагентів:  
 а. *S*-ТАКР,  $C=3,95 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 1— $\lambda=400$  нм; 2— $\lambda=490$  нм.  
 б. *S*-ТАНР,  $C=4,17 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 1— $\lambda=415$  нм, 2— $\lambda=510$  нм.

тод найменших квадратів; вони подані в таблиці, там же для порівняння наведені значення рК реagentів, досліджених рачіше [1]. Константу  $K_1$  для обох reagentів оптичними методами визначити, мабуть, не можна.

З метою перевірки доброякісності одержаних констант ми відтворили розрахунковим шляхом криві Д—рН для S-TAHP при  $\lambda=510$  нм (крива 2 на рис. 2, б), використавши значення рК<sub>2</sub>, рК<sub>3</sub> і  $\epsilon_{510}$ . Ця крива практично збіглася з експериментальною, відхилення не перевищували помилок виміру.

рК<sub>2</sub> в досліджених reagentів,  $\alpha=0,95$

| Реагент                   | рК <sub>2</sub> іонізації |            |             | Аніон reagenta  | Коефіцієнт молярного поглинання $\epsilon$  |  |
|---------------------------|---------------------------|------------|-------------|---|---|--|
|                           | -COOH                     | пара-OH    | орто-OH     |   | $\lambda = 490$ нм  | $\lambda = 510$ нм   |
| <i>i</i>                  | 2                         | 3          | 4           | H <sub>3</sub> R <sup>-</sup>   | (4,6±0,1)·10 <sup>3</sup>   |  |
| S-TAKP (H <sub>4</sub> R) | 2,37±0,02                 | 6,81±0,02  | 10,57±±0,01 | H <sub>2</sub> R <sup>2-</sup><br>HR <sup>3-</sup><br>R <sup>4-</sup> | (1,2±0,01)·10 <sup>4</sup><br>(1,55±0,01)·10 <sup>4</sup><br>(2,6±0,02)·10 <sup>4</sup> |  |
| <i>i</i>                  | 2                         | 3          | 4           | H <sub>2</sub> R <sup>-</sup>   | (8,9±0,2)·10 <sup>3</sup>   | (5,1±0,2)·10 <sup>3</sup>                                  |
| S-TAHP (H <sub>3</sub> R) |                           | 1,23±0,02  | 7,32±±0,01  | HR <sup>2-</sup><br>R <sup>3-</sup>                                   | (2,29±0,01)·10 <sup>3</sup><br>(2,36±0,01)·10 <sup>3</sup>                              | (1,23±0,06)·10 <sup>3</sup><br>(3,15±0,01)·10 <sup>4</sup> |
| <i>i</i>                  |                           | 2          | 3           |   |   |  |
| S-TAP (H <sub>3</sub> R)  |                           | 5,85±±0,04 | 8,72±±0,03  |   |   |  |
| <i>i</i>                  |                           | 2          | 3           |   |   |  |
| S-TAHP (H <sub>2</sub> R) |                           | 2,44±±0,10 | 7,93±±0,04  |   |   |  |

Дані таблиці дають можливість зробити такі висновки. Карбоксильна група, яка введена в ядро резорцину, після своєї іонізації підвищує електронну густину на його гідроксильних групах, у зв'язку з чим їх кислотність зменшується. Це видно із порівняння відповідних рК S-TAKP і S-TAP.

Введення ж в ядро резорцину нітрогрупи, яка є сильним акцептором електронів, різко зменшує електронну густину на сусідніх атомах, що збільшує кислотні властивості згадуваних гідроксилів: для S-TAHP порівняно з S-TAP рК<sub>2</sub> зменшується

на 4,5 одиниці, а  $pK_3$  — на 1,5 одиниці. Цей експериментальний ефект підтверджується квантово-хімічним розрахунком — електронної густини на відповідних атомах ТАР і ТАНР\*. Сульфогрупа діє подібно до нітрогрупи, але ефект виявляється значно слабшим через її меншу електронно-акцепторну дію і більше віддалення в системі кон'югації:

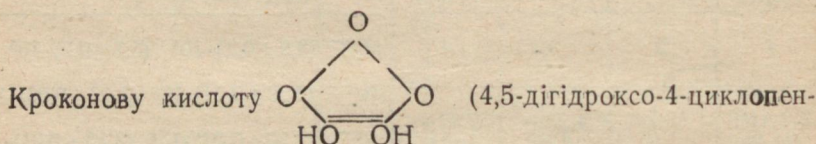
Автори щиро вдячні Б. А. Дунаю за розрахункову частину роботи.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. А. Олейник, Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс. Вестник Харьковского университета, вып. 1, 76, (1970).
2. Г. Фирц-Давид, Л. Бланже. Основные процессы синтеза красителей. Изд. иностр. л-ры, М., 1957.
3. Н. П. Комарь. Тр. хим. ф-та н.-и. ин-та химии ХГУ, 8, 58, (1951).

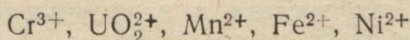
### ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ФЕРРИ-ІОНА З КРОКОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

*Л. П. Адамович, М. С. Кравченко*



тен-1, 2, 3-трион) ми використовували раніше як реагент на  $Na^+$  іон [1.]. Разом з  $Fe^{3+}$ -іонами вона дає сполуку чорного кольору. Для вияснення природи цього оптичного ефекту і можливостей його застосування в фотометрії були зняті криві світлопоглинання розчинів, що містять як саму кроконову кислоту, так і суміш її з десятикратним надлишком  $Fe^{3+}$ -іона. Обидві криві відносяться до рН-2,3 і показані на рис. 1. Видно, що введення в систему  $Fe^{3+}$ -іона викликає появу полоси поглинання в широкому інтервалі довжин хвиль, що свідчить про утворення комплексної сполуки.

Установлено також, що іони лужних металів  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Na^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $ZrO_2^{2+}$ ,



не утворюють забарвлених комплексів з кроконою кислоту. Кроконати  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  і лужноземельних металів малорозчинні в воді. Таким чином, відкривається можливість використання

\* Розрахунок виконаний аспіранткою Л. Н. Чичигіною, якій ми висловлюємо подяку.

кроконової кислоти як досить специфічного фотометричного реагента на феррі-іон.

Кроконова кислота досліджувалась раніше [2]. Встановлено, що вона найінтенсивніше взаємодіє з  $Fe^{3+}$  при рН-2,3, забарвлення розвивається миттю і є постійним протягом 40 хвилин. Для роботи придатні такі довжини хвиль, при яких сам реагент не поглинає. У системі має бути відсутня  $HNO_3$ .

**Визначення складу комплексу.** По-частковий розчин  $Fe^{3+}$  готували із спектрально чистою металевим заліза. Кроконову кислоту одержали лужним окисленням родізонату натрію [3]. Очистка і контроль препарату описані раніше [2]. Оптичну густину вимірювали з допомогою приладу СФ-4А, значення рН контролювали рН-метром ЛПУ-01 із скляним

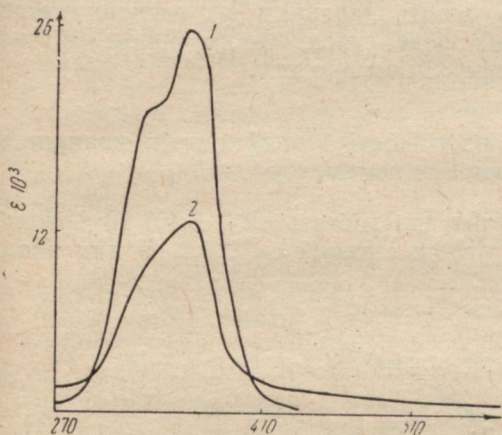


Рис. 1. Спектри поглинання водних розчинів кроконової кислоти [1], її комплексу з  $Fe^{3+}$  (2) при рН=2,3.

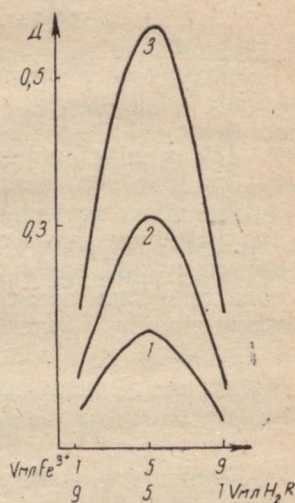
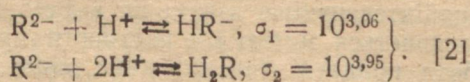
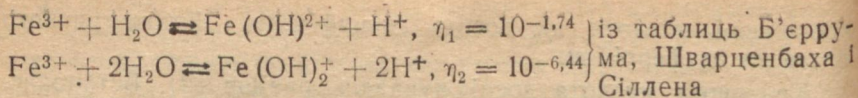


Рис. 2 Криві Остромисленського — Жоба для розчинів  $Fe^{3+}$ —кроконова кислота при рН 2,3,  $\lambda = 500$  нм: 1 —  $C_{Fe^{3+}} = C_{H_2R} = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 —  $C_{Fe^{3+}} = C_{H_2R} = 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 —  $C_{Fe^{3+}} = C_{H_2R} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

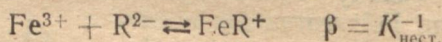
електродом. Робота велась при  $20 \pm 1^\circ$ .

Склад комплексу визначали двома незалежними методами: Остромисленського—Жоба [4] і обмеженологарифмічним [5]. Як перший (див. рис. 2), так і другий дали результат 1 : 1.

Для уточнення конкретного виду частинок, що утворюють комплекс, застосували метод [6] розрахування оптимуму рН утворення комплексу із частинок окремого виду і порівняння його з дослідною величиною. Брались до уваги такі процеси ( $H_2R$  — кроконова кислота):



Частинки, що формують комплекс, були прийняті такими:



Розрахункове рівняння для  $h = [H]_{\text{опт}}$  мало вигляд:

$$2\sigma_2 h^4 + (\sigma_1 + \sigma_2 \eta_1) h^3 - (\sigma_1 \eta_2 + \eta_1) h - 2\eta_2 = 0.$$

Після підстановки числових значень і рішення одержали  $h = 3,8 \cdot 10^{-3}$  або  $\text{pH}_{\text{опт}} = 2,4$ , що практично збігається з експериментально знайденим: при інших допущеннях про конкретний вид частинок, що формують комплекс, розрахункові величини оптимуму рН виявились досить далекими від експериментального значення. Наведений розрахунок, таким чином, підтверджує вірність уявлення про хімізм процесу.

### Розрахунок константи нестійкості і коефіцієнтів молярного поглинання комплексу

Були підготовані розчини, що містять  $(2,4, 8,16) \cdot 10^{-4}$  моль/л кроконової кислоти при рН-2,3 і іонній силі 0,2. В них вводи-

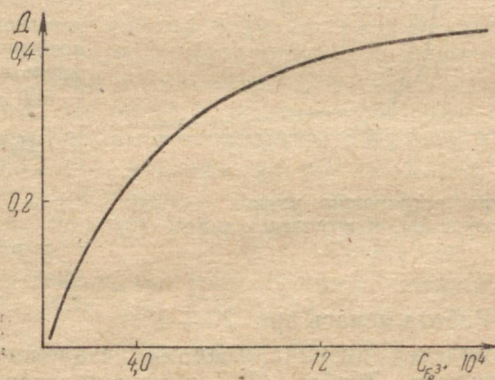


Рис. 3. Крива насичення:  $C_{\text{H}_2\text{R}} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\lambda = 500$  нм, рН=2,3.

ли зростаючі кількості  $\text{Fe}^{3+}$  до одержання незмінної оптичної густини. Горизонтальні ділянки кривих насичення (одна з них показана на рис. 3) використовували для розрахунку коефі-

цієнтів молярного поглинання  $\epsilon_\lambda$  комплексу. Їх середні значення на інтервалі 270—600 нм подані в таблиці 1.

Коефіцієнти молярного поглинання комплексу

|                          |      |      |      |       |       |       |      |      |      |
|--------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $\lambda$ нм             | 290  | 310  | 330  | 350   | 370   | 390   | 410  | 430  | 450  |
| $\epsilon \cdot 10^{-3}$ | 1,91 | 4,83 | 9,80 | 11,77 | 10,63 | 26,83 | 2,16 | 1,78 | 1,58 |
| $\lambda$ нм             | 470  | 490  | 510  | 530   | 550   | 570   | 590  | 600  |      |
| $\epsilon \cdot 10^{-3}$ | 1,36 | 1,15 | 1,00 | 0,77  | 0,70  | 0,57  | 0,55 | 0,54 |      |

Стандартне відхилення кожного значення не перебільшує  $0,1 \cdot 10^{-3}$  з надійністю 0,95.

Константа нестійкості комплексу обчислювалась звичайним шляхом з урахуванням долей частинок, що утворюють комплекс при вказаному значенні рН. Дані для розрахунків взяли ті ж, за якими будували криві насичення та Остромисленського—Жоба (довжина хвиль 500, 520, 550 нм, коли реагент не поглинає). Із кожної серії вимірювань знаходили середнє значення  $pK$  і відповідні дисперсії. Середнє значення  $pK_{\text{нест}}$  комплексу із 6 серій дослідів —  $5,34 \pm 0,01$ .

З одержаних значень константи нестійкості і коефіцієнтів молярного поглинання була розрахована одна із кривих насичення. Достатній збіг розрахункових значень з дослідними дає змогу зробити висновок, що  $K_{\text{нест}}$  і  $\epsilon_\lambda$  комплексу визначені вірно.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Л. П. Адамович, М. С. Кравченко, В. С. Смоляр. Ж. аналіт. хімії, 24, 82, (1969).
2. Л. П. Адамович, М. С. Кравченко. Ж. аналіт. хімії, 25, (1970).
3. K. Yamada, V. Hirata. Bull. Chem. Soc. Japan, 31, № 5, 550, (1958).
4. И. И. Остромысленский. Вег., 44, 628, (1911).
5. H. Vent, C. French. J. Amer. Chem. Soc., 63, 568, (1941).
6. Л. П. Адамович. Тр. хім. ф-ту і ін-ту хімії ХДУ, 12, 131, (1954).
6. Л. П. Адамович. Рациональні засоби складання аналітичних прописів. Вид-во Харківськ. ун-ту, 1966.

## ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

Н. П. Комар, В. В. Мельник, К. В. Зиміна, А. Г. Козаченко

Для одержання повного набору параметрів, що характеризують рівноваги в сольових розчинах адипінової кислоти (АК), необхідно знати  $\varphi_{\text{H}_2\text{A}}$ . Їх можна знайти із розчинності АК в чистій воді і в сольових розчинах. Літературні дані про розчинність АК надто малочисленні [1]. Відомості про розчинність

Система:  $C_6H_{10}O_4-H_2O-NaCl$ 

| $I$  | $L_I$   | $n$ | $S_{L_I}^2 \cdot 10^8$ | $\varphi_{H_2A}$ | $S_{\varphi_{H_2A}}^2 \cdot 10^6$ |
|------|---------|-----|------------------------|------------------|-----------------------------------|
| 0,05 | 0,3190  | 5   | 1,0                    | 0,985            | 2,0                               |
| 0,15 | 0,3094* | —   | —                      | 0,955*           | —                                 |
| 0,25 | 0,3001  | 7   | 1,0                    | 0,926            | 2,0                               |
| 0,35 | 0,2910* | —   | —                      | 0,898*           | —                                 |
| 0,45 | 0,2822  | 8   | 3,3                    | 0,871            | 3,0                               |
| 0,60 | 0,2693  | 3   | 1,6                    | 0,831            | 2,2                               |
| 0,80 | 0,2529  | 3   | 1,8                    | 0,781            | 2,3                               |
| 1,00 | 0,2375  | 5   | 2,2                    | 0,733            | 2,6                               |
| 1,20 | 0,2230  | 8   | 1,3                    | 0,689            | 2,2                               |
| 1,40 | 0,2094  | 8   | 2,1                    | 0,647            | 2,5                               |
| 1,60 | 0,1967* | —   | —                      | 0,607*           | —                                 |
| 1,80 | 0,1849  | 5   | 3,0                    | 0,571            | 2,6                               |
| 2,00 | 0,1741  | 5   | 1,8                    | 0,538            | 2,5                               |
| 2,10 | 0,1690  | 4   | 1,6                    | 0,522            | 2,2                               |
| 2,20 | 0,1642  | 4   | 1,0                    | 0,507            | 2,0                               |
| 2,30 | 0,1596  | 7   | 3,3                    | 0,493            | 2,9                               |
| 2,40 | 0,1552  | 7   | 3,9                    | 0,479            | 3,5                               |
| 2,50 | 0,1510  | 7   | 3,9                    | 0,467            | 3,5                               |

\* Розраховані за інтерполяційною формулою (табл. 3,4)

Система:  $C_6H_{10}O_4-H_2O-NaClO_4$ 

| $I$  | $L_I$   | $S_{L_I}^2 \cdot 10^8$ | $n$ | $\varphi_{H_2A}$ | $S_{\varphi_{H_2A}}^2 \cdot 10^6$ |
|------|---------|------------------------|-----|------------------|-----------------------------------|
| 0,05 | 0,3249  | 3,3                    | 5   | 1,004            | 1,8                               |
| 0,10 | 0,3257* | —                      | —   | 1,006*           | —                                 |
| 0,20 | 0,3273  | 2,8                    | 5   | 1,011            | 1,2                               |
| 0,30 | 0,3285* | —                      | —   | 1,015            | —                                 |
| 0,40 | 0,3295  | 3,2                    | 7   | 1,018            | 1,7                               |
| 0,50 | 0,3302  | 2,7                    | 3   | 1,020            | 1,1                               |
| 0,60 | 0,3307  | 3,0                    | 3   | 1,022            | 1,4                               |
| 0,70 | 0,3309  | 2,7                    | 3   | 1,022            | 1,1                               |
| 0,80 | 0,3309  | 3,7                    | 6   | 1,022            | 2,3                               |
| 0,90 | 0,3306* | —                      | —   | 1,021*           | —                                 |
| 1,00 | 0,3302  | 3,1                    | 5   | 1,019            | 1,6                               |
| 1,20 | 0,3286  | 4,0                    | 7   | 1,014            | 2,7                               |
| 1,40 | 0,3262  | 2,9                    | 7   | 1,007            | 1,3                               |
| 1,60 | 0,3231  | 2,8                    | 7   | 0,997            | 1,2                               |
| 1,80 | 0,3193  | 3,2                    | 7   | 0,986            | 1,5                               |
| 2,00 | 0,3150  | 3,1                    | 5   | 0,972            | 1,3                               |
| 2,20 | 0,3100  | 2,9                    | 7   | 0,957            | 1,2                               |
| 2,40 | 0,3046  | 3,2                    | 5   | 0,940            | 1,8                               |
| 3,00 | 0,2862  | 2,0                    | 3   | 0,883            | 3,2                               |
| 4,00 | 0,2518  | 5,0                    | 7   | 0,777            | 3,1                               |
| 5,00 | 0,2193  | 3,2                    | 4   | 0,679            | 1,7                               |

Таблица 1

| Система: $C_6H_{10}O_4-H_2O-KCl$ |         |                        |     |                  |                                   |
|----------------------------------|---------|------------------------|-----|------------------|-----------------------------------|
| $I$                              | $L_I$   | $S_{L_I}^2 \cdot 10^8$ | $n$ | $\varphi_{H_2A}$ | $S_{\varphi_{H_2A}}^2 \cdot 10^6$ |
| 0,05                             | 0,3202  | 4                      | 4   | 0,989            | 1,7                               |
| 0,15                             | 0,3140  | 1                      | 4   | 0,970            | 1,9                               |
| 0,25                             | 0,3080  | 1                      | 4   | 0,951            | 1,2                               |
| 0,40                             | 0,2993  | 2                      | 5   | 0,934            | 1,7                               |
| 0,60                             | 0,2880  | 3                      | 7   | 0,889            | 2,0                               |
| 0,80                             | 0,2772  | 1                      | 4   | 0,856            | 2,8                               |
| 1,00                             | 0,2669  | 1                      | 3   | 0,824            | 1,5                               |
| 1,40                             | 0,2475  | 2                      | 3   | 0,764            | 1,8                               |
| 1,80                             | 0,2298  | 3                      | 4   | 0,710            | 1,9                               |
| 2,20                             | 0,2135* | —                      | —   | 0,659*           | —                                 |
| 2,60                             | 0,1985  | 3                      | 5   | 0,613            | 2,3                               |
| 3,00                             | 0,1847  | 1                      | 3   | 0,570            | 1,4                               |
| 3,40                             | 0,1720  | 2                      | 3   | 0,531            | 1,7                               |
| 3,60                             | 0,1659  | 6                      | 4   | 0,512            | 4,0                               |
| 3,80                             | 0,1600  | 9                      | 4   | 0,494            | 8,0                               |
| 4,00                             | 0,1544  | 2                      | 4   | 0,477            | 8,0                               |

Таблица 2

| Система: $C_6H_{10}O_4-H_2O-KNO_3$ |         |                        |     |                  |                                   |
|------------------------------------|---------|------------------------|-----|------------------|-----------------------------------|
| $I$                                | $L_I$   | $S_{L_I}^2 \cdot 10^8$ | $n$ | $\varphi_{H_2A}$ | $S_{\varphi_{H_2A}}^2 \cdot 10^6$ |
| 0,05                               | 0,3245  | 3,3                    | 4   | 1,002            | 2,5                               |
| 0,10                               | 0,3254* | —                      | —   | 1,005*           | —                                 |
| 0,15                               | 0,3264  | 2,0                    | 7   | 1,008            | 2,2                               |
| 0,20                               | 0,3284  | 3,7                    | 7   | 1,014            | 2,7                               |
| 0,25                               | 0,3300  | 1,3                    | 3   | 1,019            | 1,0                               |
| 0,30                               | 0,3320  | 1,2                    | 7   | 1,025            | 0,9                               |
| 0,40                               | 0,3360  | 3,6                    | 8   | 1,037            | 2,6                               |
| 0,50                               | 0,3388  | 3,5                    | 3   | 1,046            | 2,5                               |
| 0,60                               | 0,3395  | 3,4                    | 3   | 1,048            | 2,4                               |
| 0,80                               | 0,3398  | 1,0                    | 5   | 1,049            | 0,9                               |
| 1,00                               | 0,3400  | 1,5                    | 5   | 1,050            | 1,2                               |
| 1,20                               | 0,3415* | —                      | —   | 1,054*           | —                                 |
| 1,50                               | 0,3427  | 1,7                    | 4   | 1,058            | 1,4                               |
| 1,70                               | 0,3433  | 1,6                    | 4   | 1,060            | 1,3                               |
| 2,00                               | 0,3449  | 2,0                    | 0,3 | 1,065            | 1,8                               |
| 2,20                               | 0,3460  | 2,3                    | 5   | 1,068            | 2,2                               |
| 2,50                               | 0,3468  | 2,5                    | 7   | 1,071            | 2,4                               |
| 3,00                               | 0,3477* | —                      | —   | 1,073*           | —                                 |

Таблиця 3

Значення параметрів  $a_i$  і їх стандартів в інтерполяційних поліномах

$$(\varphi_{H_2A})_I = \sum_{i=0}^n a_i I^i \text{ для АК на фоні ХУ при числі статистичних ступенів волі } f.$$

| $i$              | ХУ      |        |                    |                  |
|------------------|---------|--------|--------------------|------------------|
|                  | NaCl    | KCl    | NaClO <sub>4</sub> | KNO <sub>3</sub> |
| $S_{a_0}$ 0      | 1,0000  | 0,9984 | 0,9940             | 1,0010           |
| $10^4$           | 2       | 4      | 10                 | 2                |
| $S_{a_1}$ 1      | -0,3021 | 0,1957 | 0,1350             | 0,0595           |
| $10^4$           | 3       | 22     | 6                  | 5                |
| $S_{a_2}$ 2      | 0,0355  | 0,0246 | -0,1143            | 0,0451           |
| $10^4$           | 1       | 4      | 9                  | 2                |
| $S_{a_3}$ 3      | -0,0038 | 0,0443 | 0,0041             |                  |
| $10^4$           | 2       | 2      | 12                 | 0,3              |
| $S_{a_4}$ 4      |         | 0,0007 | -0,0061            |                  |
| $10^4$           |         | 0,6    | 8                  |                  |
| Критерій Рендала | 148     | 91     | 67                 | 92               |
| і Фалея          | 0,134   | 0,083  | 0,020              | 0,034            |

Таблиця 4

Значення параметрів  $a_i$  і їх стандартів в інтерполяційних поліномах

$$(L)_I = \sum_{i=0}^n a_i I^i \text{ для АК на фоні ХУ при } 25^\circ \text{C і числі статистичних ступенів волі } f$$

| $i$         | ХУ      |         |                  |                    |
|-------------|---------|---------|------------------|--------------------|
|             | NaCl    | KCl     | KNO <sub>3</sub> | NaClO <sub>4</sub> |
| $S_{a_0}$ 0 | 0,3239  | 0,3233  | 0,3213           | 0,3239             |
| $10^4$      | 8       | 0,10    | 13               | 7                  |
| $S_{a_1}$ 1 | -0,0979 | -0,627  | 0,0500           | 0,0197             |
| $10^4$      | 4       | 17      | 9                | 16                 |
| $S_{a_2}$ 2 | 0,0115  | 0,0067  | -0,0458          | -0,0147            |
| $10^4$      | 18      | 11      | 10               | 8                  |
| $S_{a_3}$ 3 |         | -0,0004 | 0,0185           | 0,0013             |
| $10^4$      | 68      | 0,9     | 16               | 1                  |
| $f$         |         | 68      | 110              | 42                 |

АК в воді при  $25^\circ \text{C}$  і в сольових розчинах в літературі зовсім відсутні. Нижче наводяться результати їх вимірювання.

**Апаратура, реанти.** В роботі використовувалась двічі перегнана вода, очищена за методикою, наведеною в [2]. АК

марки х. ч. перекристалізовували із п'ятикратної кількості води, доки її розчинність ( $L_0$ ) і температура плавлення залишались незмінними. Солі ХУ брались марки х. ч. Розчини фонових солей готували за точною наважкою, розчини їдкого натру — із насиченого розчину NaOH х.ч., концентрацію якого знаходили за о-гідрофталатом калію, АК і за соляною кислотою. Вимірювання проводили при  $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$  в термостаті «У-10».

Визначення рН проводили за методикою, докладно розглянутою [3]. У склянки, щільно закриті тефлоновими пробками, поміщали розчин фонової солі ХУ і залишок АК. Гетерогенну суміш інтенсивно перемішували протягом чотирьох годин (час перемішування визначали практично). Насичений розчин відокремлювали від твердої фази фільтрувальною паличкою (фільтр № 3, 4). Концентрацію АК визначали методом кислотно-основного та потенціометричного титрування. Для визначення ( $L_0$ ) в чистій воді використовувався також метод зважування залишку після випарювання і висушування при  $130^\circ \text{C}$  насиченого розчину кислоти. Одержана розчинність в чистій воді дорівнювала  $(0,3239 + 0,0008) \text{ г.екв/л.}$

Наслідки вимірювання розчинності АК наведені в табл. 1, 2.

Теорії, викладені в [4] для трактування всолювання і висолювання, погоджуються з експериментальними даними в дуже вузькому інтервалі концентрацій електроліту, тому наші дані про розчинність наводяться у вигляді поліномів Чебишева, які з достатньою точністю відбивають експериментальні дані на всьому інтервалі концентрацій електроліту. Коефіцієнти поліномів подані в табл. 4. Як міра сольового ефекту, нами вибрані критерій Рендала і Файля [5] — частка від ділення логарифма коефіцієнта активності на іонну силу. Значення критерію відображені в табл. 3.

Розрахунок  $\varphi_{\text{H}_2\text{A}}$ . Величини, обернені коефіцієнтам активності, розраховувались за схемою, поданою в роботі [3]. Значення  $\varphi_{\text{H}_2\text{A}}$ , їх дисперсії і число вимірювань відбиті в табл. 1, 2; коефіцієнти поліномів для інтерполяційних розрахунків — в табл. 3 [6].

#### ЛІТЕРАТУРА

1. E. C. Attane, T. F. Doumani. Ind. Eng. Chem., 41, 2015, (1949):
2. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. «Химия», М.—Л., 1964.
3. Н. П. Комарь, О. С. Мусайлов и Ты Вьет Шанг. ЖАХ, 22, 976, (1967).
4. I. A. Butler. J. Phys. Chem., 33, 1015, (1929).
5. M. Rendall, C. Failey. Chem. Revs., 4, 119, 271, 285, (1927).
6. Н. П. Клепиков, С. Н. Соколов. Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия. «Наука», М., 1964.

# ДОСЛІДЖЕННЯ АКТИВНОСТІ М-НІТРОФЕНОЛУ ТА ЙОГО АНІОНА У ВОДЯНО-СОЛЬОВИХ РОЗЧИНАХ

О. А. Бугаєвський, Н. Р. Сумська, Л. В. Болбат

У цій праці методом Комаря — Зунга — Мусаїлова [1, 2] вивчено вплив солей NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> на коефіцієнти активності (у молярній шкалі):  $f_{\text{HA}}$  — м-нітрофенола та  $f_{\text{A}^-}$  — його аніона при 25° С і різних іонних силах (I). Потенціометричним титруванням (із скляним електродом) визначалося змішані константи рівноваги кислотної іонізації м-нітрофенола,

$$K^* = K \frac{f_{\text{HA}}}{f_{\text{A}^-}}, \quad (1)$$

де  $K$  — термодинамічна константа.

Із результатів вимірювань розчинності м-нітрофенолу на сольових фонах  $S_I$  можна обчислити коефіцієнти активності його молекул [3]:

$$\lg f_{\text{HA}} = \lg \frac{S_0}{S_I}, \quad (2)$$

де  $S_0 = 1,0176$  (з середнім квадратичним відхиленням  $6,6 \cdot 10^{-4}$  при 6 ступенях свободи) — розчинність без сольового фону.

Виявилось, що досить точна інтерполяційна формула для цієї величини має вигляд:

$$\lg f_{\text{HA}} = I(k_0 + k_1 \sqrt{I}), \quad (3)$$

де  $I$  — іонна сила. Коефіцієнти  $k_0$  та  $k_1$  можна визначити з експериментальних даних методом ортогональних поліномів [4] по  $\sqrt{I}$ , якщо обидві частини формули (3) перед тим поділити на  $I$ . Статистичну вагу обчислювали за усередненими дисперсіями величин  $\lg S_I$  враховуючи введення в (3) дільника  $I$ . В результаті одержано величини, відбиті в табл. 1.

Таблиця 1

| Сіль              | $k_0$    | $k_1$  | Середні квадратичні помилки для |                     | Ступені свободи |
|-------------------|----------|--------|---------------------------------|---------------------|-----------------|
|                   |          |        | $k_0$                           | $k_1$               |                 |
| NaCl              | 0,161    | 0      | $1 \cdot 10^{-3}$               | —                   | 48              |
| KCl               | 0,0816   | 0      | $1 \cdot 10^{-3}$               | —                   | 16              |
| NaNO <sub>3</sub> | — 0,0098 | 0,0323 | $1,6 \cdot 10^{-3}$             | $2,6 \cdot 10^{-3}$ | 18              |
| KNO <sub>3</sub>  | — 0,1018 | 0,050  | $4,6 \cdot 10^{-2}$             | $3,6 \cdot 10^{-2}$ | 10              |

Підстановка цих значень разом з вимірними  $\text{pK}^*$  у логарифмоване рівняння (1) і подання  $\lg f_{\text{A}^-}$  — у формі рівнян-

ня Хюккеля [5]

$$\lg f_{A^-} = -\frac{AV\bar{I}}{1+bV\bar{I}} + cl, \quad A = 0,5115 \quad (4)$$

або трипараметричного [1, 2]

$$\lg f_{A^-} = -\frac{AV\bar{I}}{1+bV\bar{I}} + cl - dI^{3/2} \quad (5)$$

дали змогу знайти способом найменших квадратів набори параметрів, що задовільно описують експериментальні дані за рівнянням (1) та (4) з параметрами, які наводяться в табл. 2.

Таблиця 2

| Сіль              | рК    | в     | с     | Середні квадратичні помилки для |                     |                   |
|-------------------|-------|-------|-------|---------------------------------|---------------------|-------------------|
|                   |       |       |       | рК                              | в                   | с                 |
| NaCl              | 8,358 | 0,833 | 0,182 | $4 \cdot 10^{-3}$               | $5,7 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| KCl               | 8,359 | 1,130 | 0,160 | $3 \cdot 10^{-3}$               | $6,5 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| NaNO <sub>3</sub> | 8,362 | 0,542 | 0,110 | $4 \cdot 10^{-3}$               | $4,6 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| KNO <sub>3</sub>  | 8,370 | 0,699 | 0,089 | $2 \cdot 10^{-3}$               | $3,4 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ |

або ще краще (крім фону KCl, де поліпшення практично немає) — за рівняннями (1) і (5) з відповідними параметрами (табл. 3).

Таблиця 3

| Сіль              | рК    | в    | с     | d     | Середні квадратичні помилки для |      |                     |                     |
|-------------------|-------|------|-------|-------|---------------------------------|------|---------------------|---------------------|
|                   |       |      |       |       | рК                              | в    | с                   | d                   |
| NaCl              | 8,367 | 0,27 | 0,334 | 0,042 | $3 \cdot 10^{-3}$               | 0,18 | $7 \cdot 10^{-2}$   | $1,6 \cdot 10^{-3}$ |
| KCl               | 8,361 | 1,03 | 0,176 | 0,006 | $5 \cdot 10^{-3}$               | 0,21 | $3,4 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ |
| NaNO <sub>3</sub> | 8,367 | 0,16 | 0,243 | 0,032 | $2 \cdot 10^{-3}$               | 0,50 | $2,2 \cdot 10^{-2}$ | $3,9 \cdot 10^{-2}$ |
| KNO <sub>3</sub>  | 8,372 | 0,56 | 0,128 | 0,014 | $4 \cdot 10^{-3}$               | 0,17 | $5,2 \cdot 10^{-2}$ | $1,8 \cdot 10^{-2}$ |

Числа ступенів свободи для середніх квадратичних в останніх таблицях перевищують 100.

Знайдені параметри утворюють повний набір величин, конче потрібний для характеристики стану м-нітрофенола та м-нітрофенолят-іона у водяно-сольових розчинах.

Автори висловлюють подяку Б. А. Дунаю за опрацювання даних на електронно-обчислювальній машині М-20.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Н. П. Комарь, Нгуен Тинь Зунг, О. С. Мусаїлов. Ж. физ. химии, 40, 1077, 1966.



дуктів розкладу такого іона, а також відсутністю цього процесу у похідних халкону. Вторинні процеси розкладу, показані на рис. 1, відбуваються за одинарними зв'язками осколкових іонів з утворенням стійких фенільних катіонів.

Масові числа та інтенсивність (у %) характеристичних піків 4-*R*-халконів

| №   | R                                 | M <sup>+</sup> | (M-) <sup>+</sup> | Осколкові катіони  |         |      |      |       |      |
|-----|-----------------------------------|----------------|-------------------|--------------------|---------|------|------|-------|------|
|     |                                   |                |                   | (M-R) <sup>+</sup> | —       | 105  | 103  | 77    |      |
| I   | —H                                | 208(11)        | 207(100)          | —                  | 131(54) | (48) | (55) | (50)  | (24) |
| II* | —OCH <sub>3</sub>                 | 238(100)       | 237(50)           | —                  | 161(80) | (83) | (63) | (50)  | (11) |
| III | —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 251(100)       | 250(40)           | 207(100)           | 131(26) | (28) | (32) | (57)  | (22) |
| IV  | —Br                               | 288(26)        | 287(18)           | 206(56)            | 130(66) | (62) | (66) | (100) | (32) |
|     |                                   | 286(26)        | 285(15)           |                    |         |      |      |       |      |

\*) Решта іонів кетону II представлена на рис. 2.

Характеристичний мас-спектр 4-метоксихалкону (II) в основному збігається з даними роботи [3]. Процес фрагментації молекул цієї сполуки відбувається аналогічно розкладові

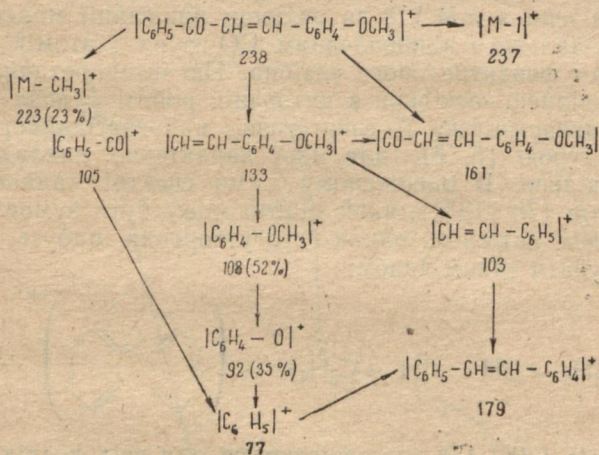


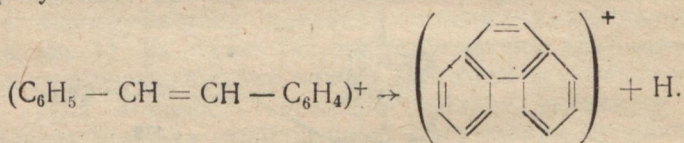
Рис. 2. Фрагментація 4-метоксихалкону (II).

молекул халкону (див. рис. 2). На відміну від деяких авторів [3] ми вважаємо, що розщеплення молекулярного іона за кисне-вуглецевими зв'язками ефірної групи слід розглядати як побічний процес, про що свідчить низька інтенсивність піка з масою 223 (рис. 2) та відсутність його осколкових іонів. У спектрі цього кетону не бачимо іона з  $m/e$  131 — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CO—CH=CH)<sup>+</sup>, що підтверджує висловлене вище припущення про відсутність у молекулярних іонах халконів γ-розкладу.

У мас-спектрі 4-діметиламінохалкону (III) маємо всі інтенсивні піки самого халкону (див. табл.). Отже, фрагментація молекулярного іона цього кетону відбувається за рахунок відриву замісника; утворювані при цьому іони з масами 207 і 208 зазнають тих же перетворень, що й відповідні іони кетону (рис. 1).

Введення у молекулу халкону електроноакцепторного замісника, атома бром (кетон IV), різко знижує стабільність  $M^+$  і  $(M-1)^+$ -іонів, на що вказує їх низька інтенсивність. У той же час тільки ці два іони виявляються у мас-спектрі у вигляді дублетів, зумовлених наявністю в  $M^+$  і  $(M-1)^+$  стабільних ізотопів бром —  $Br^{79}$  і  $Br^{81}$ . Звідси виходить, що первинним процесом фрагментації молекул 4-бромхалкону є елімінування замісника, а дальший розклад відбувається за звичайною для халконів схемою (рис. 1).

У спектрах усіх халконів спостерігаємо пік з  $m/e$  179, появу якого можна пояснити лише рекомбінаційними процесами. Іон, що утворюється, на нашу думку, зумовлений взаємодією фенільних і стирильних радикалів, які знаходяться в надлишку в іонізаційній камері, є дуже стабільним і має стильбену структуру —  $(C_6H_5-CH=CH-C_6H_4)^+$ . У роботі [1] описано утворення іона з  $m/e$  178 за рахунок циклізації молекули халкону з подальшим відщепленням СО-групи і атомів водню та утворенням фенантронового катіона. Цю інтерпретацію ми вважаємо невірною, оскільки в цитованій роботі будова молекул халкону представлена її енергетично найневигоднішою s-транс-дис-структурою [5, 6], для якої характерно накладання фенільних кілець. В одержаному нами спектрі халкону також є пік з  $m/e$  178 (13%), який дійсно може бути зумовлений фенантроновим катіоном, однак його утворення, мабуть, слід охарактеризувати таким чином:



Піки з  $m/e$  179 і 178 спостерігаються для всіх досліджених кетонів і співвідношення їх інтенсивностей дуже постійне, що свідчить на користь наведеної вище схеми.

**Експериментальна частина.** Фрагментацію кетонів I—IV вивчено на мас-спектрометрі МІ-1305. Джерело іонів було модернізоване таким чином, щоб підтримувати температуру в трубці напуску та іонізаційній камері в межах 30—300°. Для введення речовин було виготовлено спеціальну систему напуску, температура якої підтримувалася в тих же межах. Характеристичні мас-спектри записано при 70 еВ.

## ЛІТЕРАТУРА

1. J. H. Beynon, G. R. Lester, A. E. Williams. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1861, (1959).
2. Дж. Бейнон. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. «Мир», М., 1964 г., стор. 276.
3. Y. Itagaki, T. Kurokawa, S. Sasaki, C. T. Chang, F. C. Chen. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 538, (1966).
4. Г. Будзикевич, К. Джерасси, Д. Уильямс. Интерпретация масс-спектров органических соединений. «Мир», М., 1966, стор. 15.
5. R. Bramley, R. J. W. LeFevre. *J. Chem. Soc.*, **56**, (1962).
6. С. В. Цукерман, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин. *ЖОХ*, **38**, 524, (1968).

### СМУГИ $\pi \rightarrow \pi^*$ ТА $n \rightarrow \pi^*$ ПЕРЕХОДІВ У $\alpha$ , $\beta$ -НЕНАСИЧЕНИХ КЕТОНІВ

*В. М. Верховод, М. М. Верховод, В. М. Толмачов,  
В. Ф. Лаврушин*

Спектри вбирання характеризують властивості системи досліджувана молекула — середовище. У зв'язку з цим є актуальним питання про характер впливу розчинника на різноманіт-

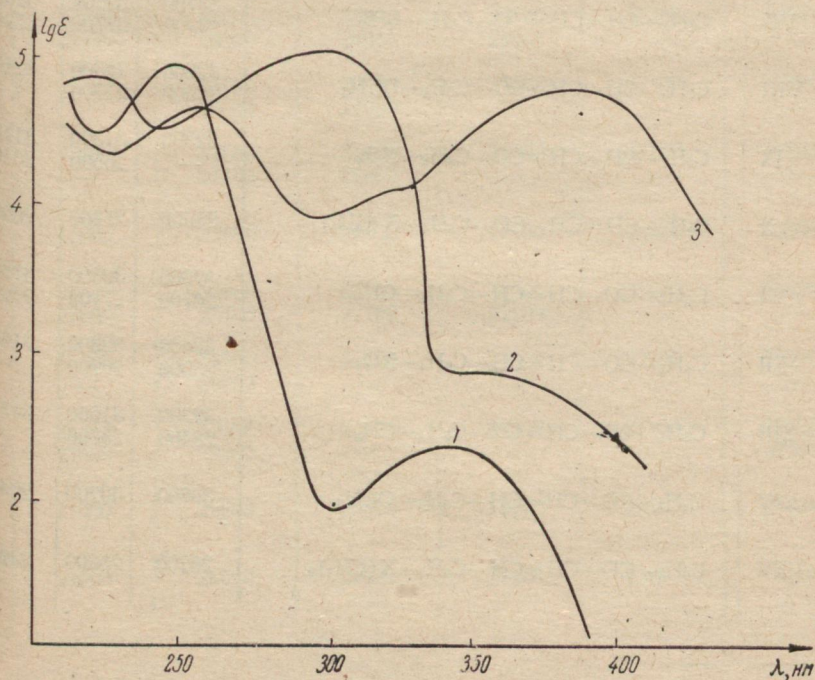


Рис. 1. Криві вбирання бензофенону (1), 4'-метилхалкону (2), 4-диметил-амінохалкону (3) в гексані.

| №    | Формула речовини                   | Розчинники                      |                  |                |
|------|------------------------------------|---------------------------------|------------------|----------------|
|      |                                    | Гексан                          | CCl <sub>4</sub> | бензол         |
|      |                                    | $n=1,375$<br>$\varepsilon=2,89$ | 1,460<br>2,238   | 1,501<br>2,284 |
| I    | $C_6H_5-CO-C_6H_5$                 | 40600<br>28800                  | 37700<br>29000   | 29100          |
| II   | $C_6H_5-CO-C_6H_4-NO_2$            | 38200<br>28500                  | 38200<br>28600   | —<br>26000     |
| III  | $C_6H_5-CO-C_6H_4-OCH_3$           | 36200<br>28600                  | 35600<br>28900   | 34900<br>29200 |
| IV   | $C_6H_5-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2$       | 30200                           | 29400            | 29000          |
| V    | $C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_5$           | 33700<br>26600                  | 32600<br>27700   | 33900<br>27800 |
| VI   | $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-Cl$        | 32800<br>27300                  | 32100<br>27900   | 32100<br>28500 |
| VII  | $C_6H_5-CH=CH=CO-C_6H_4-CH_3$      | 33700<br>27400                  | 32800<br>27700   | 32600<br>27900 |
| VIII | $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-OCH_3$     | 32600<br>27000                  | 32300<br>27200   | 32100<br>—     |
| IX   | $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-NO_2$      | 32300<br>—                      | 31300<br>26500   | 31100<br>26100 |
| X    | $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2$ | 28500                           | 27400            | 26900          |
| XI   | $C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_4-Cl$        | 32600<br>26700                  | 32300<br>27100   | 31800<br>27000 |
| XII  | $C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_4-NO_2$      | 32600<br>25900                  | 32300<br>26700   | 31600<br>—     |
| XIII | $C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_4-CH_3$      | 32300<br>28400                  | 31600<br>28700   | 31300<br>—     |
| XIV  | $C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_4-OCH_3$     | 30600                           | 30200            | 29400          |
| XV   | $C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_4-N(CH_3)_2$ | 26200                           | 25600            | 24900          |

$n$  — показник заломлення розчинника.  
 $\varepsilon$  — діелектрична постійна розчинника.

## Рзчинники

| діоксан | ефір  | метилацетат | ацетоні-<br>трил | ізоб. спирт | хлороформ |
|---------|-------|-------------|------------------|-------------|-----------|
| 1,422   | 1,356 | 1,362       | 1,344            | 1,398       | 1,449     |
| 2,209   | 4,335 | 6,68        | 37,5             | 17,7        | 4,806     |
| 39800   | 40000 | 40000       | 40000            | —           | 39200     |
| 29000   | 28500 | 29500       | 29500            | 29600       | 29400     |
| 37700   | 38200 | 37000       | 37700            | 37700       | 37000     |
| —       | 26900 | 26400       | 28700            | 28200       | —         |
| 35000   | 35700 | 34900       | 35100            | 33900       | 35000     |
| 29000   | 29500 | 29600       | —                | —           | 29600     |
| 29400   | 20900 | 29300       | 29000            | 28200       | 28600     |
| 32600   | 32800 | 32800       | 32600            | 32600       | 31800     |
| 27500   | 28000 | 27900       | 28200            | —           | 28500     |
| 32100   | 32800 | 32300       | 32300            | 32600       | 32300     |
| 27600   | 27500 | 28800       | 29200            | —           | —         |
| 32300   | 32200 | 32800       | 32600            | 32300       | 32300     |
| 28300   | 28300 | 28500       | 28400            | —           | —         |
| 31300   | 32300 | 29900       | 31800            | 31300       | 31300     |
| —       | 27500 | 27600       | —                | —           | —         |
| 31300   | 31800 | 31600       | 31300            | 31100       | 30800     |
| —       | 27400 | 28800       | —                | —           | —         |
| 27000   | 27800 | 26600       | 26700            | 26000       | 26300     |
| 31000   | 32600 | 32100       | 32300            | 31800       | 31600     |
| 27000   | 27300 | 27700       | 27100            | —           | —         |
| 31600   | 32300 | 32100       | 31600            | 32100       | 31300     |
| —       | 26900 | —           | —                | —           | —         |
| 31800   | 32100 | 31300       | 31300            | 31100       | 32100     |
| 28500   | 29300 | —           | —                | —           | 28900     |
| 29900   | 29900 | 29800       | 29900            | 29300       | 29400     |
| 24900   | 26600 | 24900       | 24400            | 23800       | 24000     |

ні спектральні характеристики молекул розчиненої речовини. Вплив розчинника було використано для характеристики природи електронних переходів у молекулах [1, 2]. В роботах багатьох авторів були виведені рівняння, які характеризують

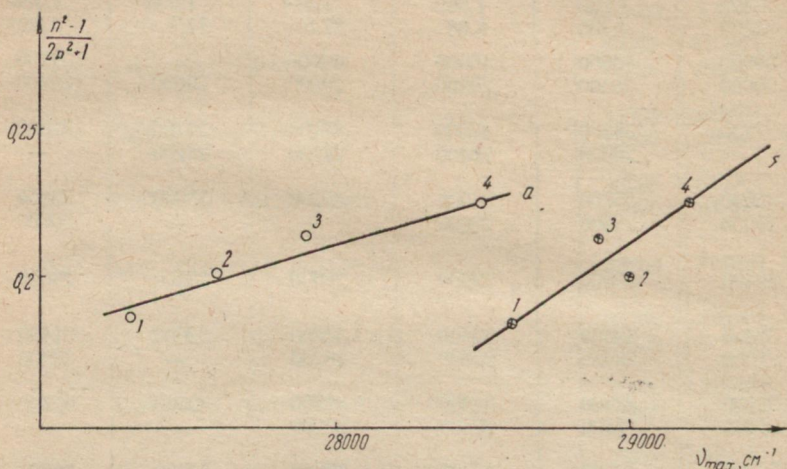


Рис. 2. Залежність  $\Delta\nu_{\max}$  від показника заломлення розчинників:  
1-гексан, 2-діоксан, 3-чотирхлористий вуглець, 4-бензол для 4-хлорхалкону (а) і 4-метоксибензофенону (б).

зміщення частот, викликаних розчинником [3]. М. Іто разом з співробітниками [4] перевірів справедливність деяких рів-

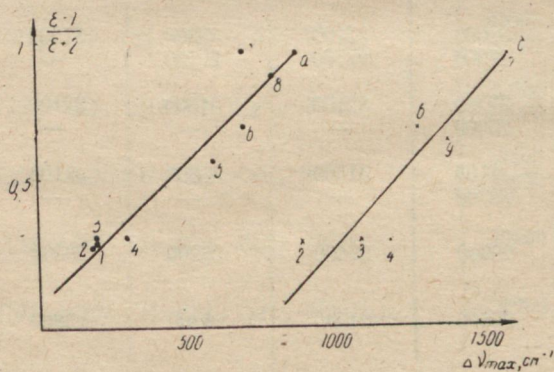


Рис. 3. Залежність  $\Delta\nu_{\max}$  від діелектричної сталої 1 — гексану, 2 — діоксану, 3 — чотирхлористого вуглецю, 4 — бензолу, 5 — хлороформу, 6 — метилацетату, 7 — ацетонітрилу, 8 — ізобутилового спирту, 9 — діетилового ефіру для бензофенону (а) і халкону (б).

нянь на спектрах кетонів. У даній роботі наведені результати вимірювань УФ-спектрів вбирання похідних бензофенону і халкону в дев'яти розчинниках: гексані, бензолі, ефірі, чотирихлористому вуглеці, діоксані, ацетонітрилі, метилацетаті, ізобутиловому спирті та хлороформі. В таблиці показані  $\nu_{\max}$  для смуг  $\pi \rightarrow \pi^*$  (цифра зверху) і  $n \rightarrow \pi^*$  (нижня цифра) вбирання в цих розчинниках. Значення  $\nu_{\max}$  для  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів знаходились безпосередньо з кривої вбирання, а для  $n \rightarrow \pi^*$  переходів були обчислені методом К. Б. Яцимирського [5], використовуючи рівняння кривої Гауса. Для ідентифікації  $n \rightarrow \pi^*$  та  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуг були проведені попередні досліді по зсуву цих смуг в залежності від природи розчинника. На рис. 1 показано випадок, коли  $\pi \rightarrow \pi^*$  та  $n \rightarrow \pi^*$  смуги не перекриваються і останні можна легко ідентифікувати безпосередньо із кривої вбирання. У 4-метилхалкону добре видно  $\pi \rightarrow \pi^*$  смугу і лише вигин в області смуги  $n \rightarrow \pi^*$  вбирання. Третя крива ілюструє повне перекривання інтенсивною смугою  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу слабкої смуги  $n \rightarrow \pi^*$  переходу. Заміщення атома водню в положенні 4 різними радикалами приводить до батохромного ефекту. Як видно з таблиці, величина червоного зсуву  $\Delta\nu$  для  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуг в гексані збільшується в рядах халконів в такому порядку:  $\text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{OCH}_3 < \text{NO}_2 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$  для 4'-заміщених і  $\text{Cl} < \text{NO}_2 < \text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$  для 4-заміщених. Положення  $n \rightarrow \pi$  смуг також змінюється. Особливо це добре видно для нітро-заміщених кетонів, для яких червоний зсув досягає  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Залежність величини зсуву  $\Delta\nu_{\max}$  для  $\pi \rightarrow \pi^*$  та  $n \rightarrow \pi^*$  переходів від величин  $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$  та  $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$  є лінійною (рис. 2, 3), що відповідає теоретичним уявленням [3].




#### ЛІТЕРАТУРА

1. M. Kasha. Disc. Faraday Soc. 9, 14, (1950).
2. H. Mc. Connell J. Chem. Phys. 20, 700, (1952).
3. А. М. Теренин. Фотоника молекул красителей. «Наука», Л., 1967.
4. M. Ito, K. Inuzuka, S. Imanishi. J. Am. Chem. Soc., 82, 1317, (1960).
5. К. Б. Яцимирский, Т. В. Малькова. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Сборник. М.—Л., 1964.

### ДО ПИТАННЯ ПРО ПЕРЕДАЧУ ЕЛЕКТРОННИХ ЕФЕКТІВ КАРБОНІЛЬНОЮ ГРУПОЮ

М. М. Верховод, В. М. Верховод, О. В. Литвиненко,  
В. Ф. Лаврушин

Питання про взаємодію 4,4'-замісників у молекулі бензальацетофенону дуже цікаве, але ще недостатньо з'ясоване. Слід

| R                                      |  |  |  |
|--|--|---|---|
| 4-H                                    | 2,96*  | 3,01  | 3,31  |
| 4'-H                                   |  |   |   |
| 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        | 3,25**   | 3,18  | 3,57  |
| 4'-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>       |  |   |   |
| 4-CH <sub>3</sub>                      | 3,29*  | —   | 3,63  |
| 4'-CH <sub>3</sub>                     |  |   |   |
| 4-CH <sub>3</sub> O                    | 3,51*  | 3,67  | 3,19  |
| 4'-CH <sub>3</sub> O                   |  |   |   |
| 4-Cl                                   | 2,40*  | 2,71*   | 2,63  |
| 4'-Cl                                  |  |   |   |
| 4-NO <sub>2</sub>                      | 3,19*  | 4,04  | 3,45  |
| 4'-NO <sub>2</sub>                     |  |   |   |
| 4-NO <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub> O |  | 5,04  |   |

\* — літературні дані з [9],

\*\* — у роботі [10] = 3,08.

| R            |  |  |  | μ    |      |
|--------------|--|--|--|------|------|
|              |  |  |  |      |      |
|              |  |  |  |      |      |
|              |  |  |  |      |      |
|              |  |  |  |      |      |
|              |  |  |  |      |      |
|              |  |  |  |      |      |
| 4-H          |  |  |  | 3,00 | 4,04 |
| 4'-H         |  |  |  | 3,36 | 4,17 |
| 4-C6H5       |  |  |  | 3,65 | 4,32 |
| 4'-C6H5      |  |  |  | 3,82 | 4,40 |
| 4-CH3        |  |  |  | 3,88 | 4,23 |
| 4'-CH3       |  |  |  | 3,85 | 4,29 |
| 4-CH3O       |  |  |  | 3,65 | 4,08 |
| 4'-CH3O      |  |  |  | 3,62 | 4,31 |
| 4-Cl         |  |  |  | 4,05 | 4,09 |
| 4'-Cl        |  |  |  | 4,61 | 4,85 |
| 4-NO2        |  |  |  | 5,54 | 6,20 |
| 4'-NO2       |  |  |  |      | 7,04 |
| 4-NO2-4-CH3O |  |  |  |      |      |

зазначити, що дані про передачу електронних ефектів подвійним зв'язком та карбонільною групою, взятими окремо, суперечливі [1, 2, 3]. Зростання величин дипольного моменту для рядів нітроетилену, нітробензолу,  $\beta$ -нітростиролу [4], та  $\alpha$ ,  $\beta$ -дифторстильбенів [5] пояснюється як збільшення ефекту спряження. Карбонільна група є гіршим провідником, ніж система біфенілу за кінетичними даними [6].

Передача електронних ефектів системою халкону вивчалась здебільшого спектродиметричним методом [7, 8].

Метою цієї роботи було вивчення взаємодії 4,4'-замісників у системі халкону методом дипольних моментів. Експериментальні та літературні дані зведені в табл. 1. Детальний аналіз цих даних показує, що дипольні моменти мало змінюють свою величину при переході від ацетофенону до бензофенону, бензальацетону та халконів. Різниця  $\Delta\mu$  між похідними та незаміщеними у відповідних рядах кетонів буде характеризувати електронну взаємодію замісника з останньою частиною молекули. Результати обчислень  $\Delta\mu$  показані в табл. 2. Як видно з цих даних,  $\Delta\mu$  мало змінюється у різних рядах кетонів, за винятком похідних з метокси-нітрогрупами. Для 4,4'-похідних з замісниками протилежної електронної природи  $\Delta\mu$  різко зростає. Таке зростання можна пояснити тим, що  $\pi$ -електрони карбонільної групи під впливом сильного донора ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) та акцептора ( $\text{NO}_2$ ), вступаючи у взаємодію з  $\pi$ -електронами аліфатичного подвійного зв'язку, утворюють єдину  $\pi$ -електронну систему, тобто карбонільна група стає провідником електронних ефектів. Такий висновок був зроблений також на основі вивчення УФ-спектрів цих сполук [12].

Таблиця 2\*

| R                             | A           | B    | BA   | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> |
|-------------------------------|-------------|------|------|----------------|----------------|----------------|
|                               | $\Delta\mu$ |      |      |                |                |                |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 0,29        | 0,17 | 0,26 | 0,12           | 0,35           | 0,23           |
| CH <sub>3</sub>               | 0,33        | —    | 0,32 | 0,03           | 0,29           | 0,28           |
| CH <sub>3</sub> O             | 0,55        | 0,66 | 0,12 | 0,26           | 0,38           | 0,12           |
| Cl                            | 0,27        | 0,60 | 0,68 | 0,13           | 0,52           | 0,20           |
| NO <sub>2</sub>               | 0,23        | 1,03 | 0,14 | 0,47           | 0,18           | 0,14           |
|                               |             |      |      | 0,36           | 0,29           | 0,04           |
|                               |             |      |      | 0,02           | 0,58           | 0,68           |
|                               |             |      |      | 0,46           | 0,26           | 0,05           |
|                               |             |      |      | 1,21           | 2,07           | 2,87           |
|                               |             |      |      | 0,60           | 1,25           | 1,16           |

Таблиця 3

| R                             | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                               | $\Delta\mu$    |                |                |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 0,08           | 0,17           | 0,08           |
| CH <sub>3</sub>               | 0,1            | 0,03           | 0,05           |
| CH <sub>3</sub> O             | 0,31           | —              | 0,23           |
| Cl                            | 0,44           | 0,43           | 0,76           |
| NO <sub>2</sub>               | 0,61           | 0,93           | 0,84           |

\* А—ацетофенони, Б—бензофенони, БА—бензальацетони, Х—халкони.

Дані табл. 3 свідчать, що алгебраїчна різниця дипольних моментів двох ізомерних халконів збільшується для замісників у такому порядку  $C_6H_5 < CH_3 < OCH_3 < Cl < NO_2$ . Таку неоднакову «провідність» електронних ефектів можна пояснити, коли прийняти, що аліфатичний подвійний зв'язок є гіршим провідником, ніж бензольне ядро. Тоді індуктивний ефект нітрогрупи буде добре передаватись через бензольне кільце на карбонільну групу, яка знаходиться поряд, і, навпаки, ослаблюється, якщо нітрогрупа буде знаходитись в положенні 4. Таким чином, карбонільна група є «провідником» електронних ефектів тільки тоді, коли в положеннях 4,4' бензольних кілець халкону знаходяться замісники протилежної електронної природи, в решті випадків її участь в передачі цих ефектів така ж, як у ацетофенону, бензофенону та бензальацетону.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. Е. Луцкий, Л. Я. Малкес, Е. М. Обухова, А. И. Тимченко. ЖФХ, 37, 1076, (1963).
2. R. Dolter, C. Curran. J. Am. Chem. Soc. 82, 4153, (1960).
3. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко. ЖОХ, 29, 924, (1959).
4. В. Н. Васильева, В. В. Перекалин, В. Г. Васильев. ЖОХ, 31, 2171, (1961).
5. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, С. А. Волченков, Л. М. Ягупольский, Ю. А. Фиалков. ТЭХ, 3, 160, (1967).
6. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко. ЖОХ, 31, 562, (1961).
7. H. Szmant, A. Basso. J. Am. Chem. Soc. 74, 4397, (1952).
8. А. В. Белоцветов, Р. К. Магдеева. Изв. высш. учебн. зав. хим. и химтехнол., 11, 52, (1968).
9. О. А. Осипов, В. И. Минкин. Справочник по дип. моментам. М., 1965.
10. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, В. Д. Безуглый, Л. А. Коток. ТЭХ, 3, 320, (1967).
11. Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко, В. Ф. Лаврушин. ЖОрХ, 5, 1441, (1969).
12. В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко. ЖОХ, 40, 1343, (1970).

### РЕФРАКТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ХАЛКОНУ І ДЕЯКИХ ЙОГО ЗАМІЩЕНИХ

А. М. Воловик, В. М. Толмачов, В. Ф. Лаврушин

Молекулярна рефракція  $M_R$ , що характеризує поляризованість або рухомість електронних оболонок молекул, є важливою молекулярною константою. Для складних молекул, особливо тих, що мають спряжені зв'язки, між виміряною  $M_{R_{\text{вим}}}$  та розрахованою за допомогою адитивної схеми  $M_{R_{\text{ад}}}$  рефракціями спостерігається значне розходження, яке зветься екзальтацією рефракції  $EMR$ .  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичені кетони являють собою

Таблиця 1

| $m$ , моль/л | $d_{20}^4$ , г/см <sup>3</sup> | $n_D$   | $MR_D$ , см <sup>3</sup> |          |
|--------------|--------------------------------|---------|--------------------------|----------|
| 0,013        | 0,8788                         | 1,50180 | 71,0                     |          |
| 0,044        | 0,8793                         | 1,50235 | 69,5                     |          |
| 0,060        | 0,8808                         | 1,50302 | 70,0                     |          |
| 0,097        | 0,8816                         | 1,50374 | 70,6                     |          |
| 0,140        | 0,8835                         | 1,50510 | 71,0                     |          |
| 0,191        | 0,8852                         | 1,50646 | 69,0                     |          |
| 0,251        | 0,8875                         | 1,50798 | 69,8                     |          |
|              |                                |         | Середнє                  | 70,0 ± 1 |

складні системи подвійних зв'язків, спряжених з карбонільною групою. Можна сподіватися, що висока рухомість  $\pi$ -електронів може викликати значну екзальтацію рефракції. У літературі щодо цього немає систематичних даних. В роботі Ауерса [1] для метилзаміщеного халкону вказана величина екзальтації  $EMR=7$ .

Нами були виміряні молекулярні рефракції халкону і 4-метил-, 4-хлор-, 4,4'-диметокси-, 2,4-диметокси-, 2,4'-диметокси- і 2,4,4'-триметоксизаміщених халконів в  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$  та  $CCl_4$ . Показники заломлення вимірювали за допомогою рефрактомет-

| №  | Кетони                                    | $MR_{Дал.}$ , см <sup>3</sup> |
|----|---|-------------------------------|
| 1  | $CH_3COCH_3$                              | 16,0                          |
| 2  | $C_6H_5COCH_3$                            | 35,0                          |
| 3  | $C_6H_5COC_6H_5$                          | 55,1                          |
| 4  | $C_6H_5CH=CHCOCH_3$                       | 44,3                          |
|    | Халкони                                   |                               |
| 5  | $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$                     | 63,7                          |
| 6  | $4-CH_3C_6H_4CH=CHCOC_6H_5$               | 67,9                          |
| 7  | $4-ClC_6H_4CH=CHCOC_6H_5$                 | 68,6                          |
| 8  | $4-CH_3OC_6H_4CH=CHCOC_6H_4OCH_3-4$       | 76,6                          |
| 9  | $2,4-(CH_3O)_2C_6H_3CH=CHCOC_6H_5$        | 76,6                          |
| 10 | $C_6H_5CH=CHCOC_6H_3(OCH_3)_2-2,4$        | 76,6                          |
| 11 | $2,4-(CH_3O)_2C_6H_3CH=CHCOC_6H_4OCH_3-4$ | 83,6                          |

ра ИРФ-23 при 20° С для жовтої лінії натрію. Густина розчинів визначали пікнометричним методом. Молекулярну рефракцію розраховували за допомогою формули [2]:

$$MR = \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{a + b}{a} \cdot \frac{1}{d} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{d_0} \right] M,$$

де  $n$  і  $n_0$  показники заломлення розчину і розчинника відповідно,  $a$  і  $d$  і  $d_0$  — їх густина,  $a$  — вага халкону,  $b$  — вага розчинника,  $M$  — молекулярна вага халкону. В зв'язку з тим, що рефракції халконів визначались у розчинах, був перевірений вплив концентрації і природи розчинника на величину рефракції. Через те, що розчинність халконів у цих розчинниках обмежена, інтервал концентрацій становив 0,01—0,3 *m*. Як видно з табл. 1, рефракція незаміщеного халкону по суті не залежить від концентрації, тому розраховували середню величину  $MR$  для всіх концентрацій. Для інших халконів і розчинників одержали аналогічні результати.  $MR$  визначені з точністю  $\pm 1$ . Молекулярні рефракції халконів, виміряні в  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$  і  $CCl_4$ , майже не відрізняються один від одного (табл. 2).

Це свідчить про незначний сольватаційний вплив розчинників та про достатнє виконання правила адитивності для системи розчинена речовина — розчинник, на основі якого виведена вказана вище формула. В табл. 2 величини  $MR_{\text{вим}}$ ,  $MR_{\text{ад}}$ , розраховані за системою зв'язкових рефракцій Фогеля [6],  $EMR$

Таблиця 2

| $MR_{\text{Д вим}}, \text{ см}^3$ |          |         | $EMR_{\text{Д}}, \text{ см}^3$ |           | $\bar{\nu}_{\text{max}} = \frac{10^{-7}}{\lambda_{\text{нм}}} \text{ см}^{-1}$ |                      |
|-----------------------------------|----------|---------|--------------------------------|-----------|--|----------------------|
| наші дані                         |          |         | літературні                    | наші дані |  | літературні          |
| $C_6H_6$                          | $CHCl_3$ | $CCl_4$ |                                |           |  |                      |
| —                                 | —        | —       | 16,0 <sup>[3]</sup>            | —         | 0  |                      |
| —                                 | —        | —       | 36,3 <sup>[3]</sup>            | —         | 0,8 <sup>[3]</sup>   |                      |
| 57,3                              | —        | —       | 57,0 <sup>[3]</sup>            | 2,2       | 2,0 <sup>[3]</sup>   |                      |
| —                                 | —        | —       | 48,3 <sup>[3]</sup>            | —         | 4,0 <sup>[3]</sup>   |                      |
| 70,0                              | 70,1     | 70,0    | —                              | 6,3       | —  |                      |
| 75,9                              | 75,8     | 76,2    | 75,7 <sup>[1]</sup>            | 7,5       | 7,3 <sup>[1]</sup>   |                      |
| 78,0                              | 78,6     | 78,3    | —                              | 9,4       | —  |                      |
| 87,6                              | —        | —       | —                              | 11,0      | —  |                      |
| 90,7                              | 90,4     | 90,8    | —                              | 14,1      | —  |                      |
| 90,6                              | 90,4     | 90,7    | —                              | 13,8      | —  |                      |
| 98,0                              | —        | —       | —                              | 15,1      | —  |                      |
|                                   |          |         |                                |           |  | 32500 <sup>[4]</sup> |
|                                   |          |         |                                |           |  | 31300 <sup>[4]</sup> |
|                                   |          |         |                                |           |  | 31600 <sup>[4]</sup> |
|                                   |          |         |                                |           |  | 29600 <sup>[4]</sup> |
|                                   |          |         |                                |           |  | 28200 <sup>[5]</sup> |
|                                   |          |         |                                |           |  | 32500 <sup>[5]</sup> |
|                                   |          |         |                                |           |  | 28600 <sup>[5]</sup> |

порівнюються з літературними даними [3, 4, 5]. Для найпростішого кетону — ацетону, в молекулі якого відсутні кон'юговані зв'язки, екзальтація дорівнює нулю. Заміна в ацетоні метильної групи бензольним кільцем з системою делокалізованих електронів, спряжених з карбонільною групою, приводить до появи екзальтації (ацетофенон, 2).

Введення другого фенільного кільця викликає даліше підвищення екзальтації (бензофенон, 3). Ще більше зростає екзальтація при збільшенні довжини спряжених зв'язків за рахунок введення вінільної групи (бензальацетон, 4). Наявність в халконах двох бензольних кілець і вінільної групи, спряжених з карбонільною групою, зумовлює значно більшу величину екзальтації у порівнянні з простішими системами. Введення замісників у молекулу халкону позначається на величині екзальтації. В міру заміщення атома водню в одному з бензольних кілець,  $MR_{\text{вим}}$  і відповідно EMR, зростають в ряду  $H < CH_3 < Cl < OCH_3 < di-OCH_3$ , що свідчить про все більш зростаючу поляризованість молекул халконів. Спостерігається певна кореляція між  $\nu_{\text{max}}$ , що характеризують положення смуги  $\pi-\pi^*$  переходу в спектрах заміщених халконів, і EMR, а саме, в міру зростання MR і EMR частота смуги вбирання  $\nu_{\text{max}}$  зменшується, тобто зменшується енергія переходу між  $\pi$ -молекулярними рівнями. Це природно, тому що зростання поляризованості електронної хмари та її рухомості під впливом поля світлової хвилі повинно вимагати менших витрат електромагнітної енергії.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. A. V. Auwers, Ver. 60, 2122, (1927).
2. Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии, Л., 21, (1960).
3. A. V. Auwers, Ver., 54, 998, (1921).
4. В. Ф. Лаврушин, В. Н. Толмачев, Л. А. Синяговская, Н. Д. Трусевич. ЖОХ, 35, 1534, (1965).
5. Н. Д. Трусевич, В. Н. Толмачев, В. Ф. Лаврушин. ЖОХ, 37, 1526, (1967).
6. A. J. Vogel, W. T. Cresswell, J. Leicester. J. Phys. Chem., 58, 174, (1954).

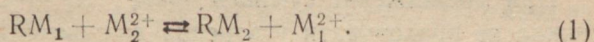
### ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ РІВНОВАГИ ОБМІНУ ІОНІВ НА ПОХІДНИХ ЦЕЛЮЛОЗИ, ЩО МІСТЯТЬ КОМПЛЕКСУЮЧІ ГРУПИ

Л. В. Мірошник, В. М. Толмачов

У попередньому повідомленні нами була виявлена можливість розділення іонів металів за допомогою похідних целюлози, що містять рештки імінодіоцтової (ЦІМДО) та о-аміно-

Феніларсінової (ЦАФАР) кислот. Були розраховані концентраційні константи обміну, що характеризують сумарний процес взаємодії іонів металів з сорбентами [1].

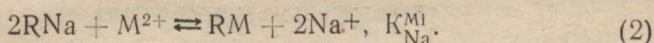
Нами зроблена спроба оцінити хімічну спорідненість зазначених сорбентів до іонів металів. З цією метою були розраховані константи рівноваги  $K_{M_1}^{M_2}$  для реакції типу:



У першій серії дослідів  $M_1^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, M_2^{2+} = Cu^{2+}$ .

У другій серії  $M_1^{2+} = Ca^{2+}, M_2^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}$ .

R — символ сорбенту. При виборі для дослідження іонів металів були враховані значення констант рівноваги, одержані нами раніше [2] з статичних експериментів за допомогою кривих насичення для реакції обміну:



Для визначення констант  $K_{M_1}^{M_2}$  ми використали динамічний метод, рекомендований в роботі [3]. Динамічні колонки, які містять сорбент, промивали розчинами, де знаходились у рівних кількостях іони  $M_1^{2+}$  та  $M_2^{2+}$  ( $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$  м/л).

При визначенні констант враховували процеси гідролізу іонів металів та можливість утворення ними монохлорокомплексів. Наприклад, для обчислення констант обміну у випадку сумішей  $Zn^{2+}-Cu^{2+}, Cd^{2+}-Cu^{2+}$  та  $Co^{2+}-Cu^{2+}$  необхідно врахувати таку систему рівнянь:

$$[M_1^{2+}][RM_2] = K_{M_1}^{M_2}[RM_1][M_2^{2+}], \quad (3)$$

$$[M_2^{2+}][OH^-] = K_1[(M_2)OH^+], \quad (4)$$

$$[M_2^{2+}][Cl^-] = K_2[(M_2)Cl^+], \quad (5)$$

$$[M_1^{2+}][Cl^-] = K_3[(M_1)Cl^+], \quad (6)$$

$$[M_1^{2+}][OH^-] = K_4[(M_1)OH^+], \quad (7)$$

$$C_{M_1}^{2+} = [M_1^{2+}] + [(M_1)Cl^+] + [(M_1)OH^+], \quad (8)$$

$$C_{M_2}^{2+} = [M_2^{2+}] + [(M_2)Cl^+] + [(M_2)OH^+], \quad (9)$$

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] + [(M_1)Cl^+] + [(M_2)Cl^+]. \quad (10)$$

Спільне розв'язання рівнянь (4) — (10) відносно величини  $[M_1^{2+}]$  приводить до виразу:

$$K_4 K_3 [M_1^{2+}]^2 + (K_4 C_{Cl^-} - K_4 C_{M_1}^{2+} + K_4 K_3 + K_3 \cdot 10^{-7}) [M_1^{2+}] - K_4 K_3 C_{M_1}^{2+} = 0, \quad (11)$$

де  $C_{Cl^-}$  — початкова концентрація іонів хлору в розчині,  $C_{M_1^{2+}}$  — сумарна концентрація іонів  $M_1^{2+}$  у рівноважному розчині. Знаючи  $[M_1^{2+}]$ , можна розрахувати всі інші рівноважні концентрації, а потім величини констант рівноваги  $K_{M_1}^{M_2}$  за рівнянням (3).

При дослідженні сумішей іонів  $Ni^{2+}-Cu^{2+}$  та  $Ca^{2+}-M_2^{2+}$  можна не враховувати утворення хлорокомплексів. У цьому випадку була застосована система рівнянь:

$$[M_1^{2+}][RM_2] = K_{M_1}^{M_2}[RM_1][M_2^{2+}], \quad (3)$$

$$[M_1^{2+}][OH^-] = K_1[(M_1)OH^+], \quad (6)$$

$$[M_2^{2+}][OH^-] = K_2[(M_2)OH^+], \quad (4)$$

$$[M_2^{2+}][Cl^-] = K_3[(M_2)Cl^+], \quad (5)$$

$$C_{M_1^{2+}} = [M_1^{2+}] + [(M_1)OH^+], \quad (12)$$

$$C_{M_2^{2+}} = [M_2^{2+}] + [(M_2)Cl^+] + [(M_2)OH^+], \quad (9)$$

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] + [(M_2)Cl^+]. \quad (13)$$

Вона розв'язувалась відносно  $[M_2Cl^+]$ , в результаті одержано рівняння.

| Система   |           | ЦІМДО                 |       |                 |                           |                           |                 |
|-----------|-----------|-----------------------|-------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
|           |           | поглинено<br>мг·екв/г |       | $K_{M_1}^{M_2}$ | $K_{Na}^{M_1} \cdot 10^5$ | $K_{Na}^{M_2} \cdot 10^4$ | $K_{M_1}^{M_2}$ |
| $M_1$     | $M_2$     | $M_1$                 | $M_2$ |                 |                           |                           |                 |
| $Ca^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | 0,06                  | 0,29  | 5,1             | 9,0                       | 40                        | 4,4             |
| $Ni^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | 0,06                  | 0,21  | 2,7             | 25                        | 40                        | 1,6             |
| $Zn^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | 0,18                  | 0,22  | 1,5             | 36                        | 40                        | 1,1             |
| $Cd^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | 0,11                  | 0,22  | 1,8             | 30                        | 40                        | 1,3             |
| $Ca^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | 0,18                  | 0,22  | 1,5             | 9,0                       | 3,6                       | 4,0             |
| $Ca^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | 0,10                  | 0,11* | 2,1             | 9,0                       | 3,0                       | 4,4             |
| $Ca^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | 0,08                  | 0,16  | 2,0             | 9,0                       | 2,5                       | 2,8             |
| $Ca^{2+}$ | $Co^{2+}$ | 0,08                  | 0,12  | 4,2             | 9,0                       | 38                        | 42              |

$$K_2 [(M_2)Cl^+]^2 - (K_2 C_{M_2^{2+}} + K_2 K_3 + K_3 \cdot 10^{-7} - K_2 C_{Cl^-}) [(M_2)Cl^+] + K_2 C_{M_2^{2+}} + C_{Cl^-} = 0. \quad (14)$$

Наслідки розрахунку констант  $K_{M_1}^{M_2}$  наведені в таблиці.

Поряд з прямим визначенням величин  $K_{M_1}^{M_2}$  їх значення

$K_{M_1}^{M_2}$  були одержані також із відношення констант  $K_{Na}^{M_2}$  до  $K_{Na}^{M_1}$ , розрахованих нами раніше у роботі [2] для реакції типу (2). Порівняння констант  $K_{M_1}^{M_2}$  та  $K_{M_1}^{M_2}$  свідчить, що у більшості випадків вони близькі одна одній. Це свідчить про правильність наших розрахунків констант. Одержані величини  $K_{M_1}^{M_2}$  характеризують загальну зміну вільної енергії у гетерогенній системі при обміні іонів. Ця зміна, як відомо, залежить від багатьох причин, частково від набухання сорбенту, типу взаємодії у смолі між іонами, що обмінюються, та функціональними групами. Ця взаємодія може відбуватися як за механізмом іонного обміну, так і за механізмом комплексоутворення. Другий механізм особливо важливий для комплексоутворюючих смол, бо процес комплексоутворення приводить до значної зміни вільної енергії та вносить у цю величину основний вклад. Розраховані константи рівноваги дозволяють розташувати іони металів у такі ряди спорідненості для ЦІМДО та ЦАФАР відповідно:  $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+}$ ;  $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+}$ . Ці ряди відповідають рядам іонів металів, що були наведені нами раніше на підставі констант рівноваги  $K_H^{M_2}$  [2], а також міцності подібних низькомолекулярних комплексів вказаних металів [4].

#### ЦАФАР

| поглинено<br>мг.екв/г |       | $K_{M_1}^{M_2}$ | $K_{Na}^{M_1} \cdot 10^4$ | $K_{Na}^{M_2} \cdot 10^4$ | $K_{M_1}^{M_2}$ |
|-----------------------|-------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| $M_1$                 | $M_2$ |                 |                           |                           |                 |
| 0,06                  | 0,22  | 2,8             | 8,0                       | 14                        | 1,8             |
| 0,03                  | 0,22  | 8,5             | 2,0                       | 14                        | 7,2             |
| 0,38                  | 0,36  | 2,0             | 15                        | 14                        | 1,0             |
| —                     | —     | —               | —                         | —                         | —               |
| 0,1                   | 0,13  | 1,6             | 8,0                       | 15                        | 1,8             |
| 0,08                  | 0,16  | 2,7             | 8,0                       | 26                        | 3,2             |
| 0,29                  | 0,16  | 0,8             | 8,0                       | 2,0                       | 0,5             |
| 0,36                  | 0,12  | 0,3             | 8,0                       | 0,9                       | 0,11            |

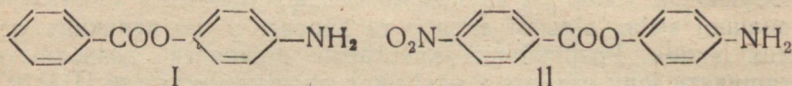
#### ЛІТЕРАТУРА

1. Л. В. Мирошник, В. Н. Толмачев, «Вестник ХГУ», сер. химическая, вып. 1, 101, 1970.
2. В. Н. Толмачев, Л. В. Мирошник, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрайтх. Ж. «Высокомолекулярные соединения», XIII Б, 6, 458, 1971.

## ПРО ВЗАЄМОДІЮ ВІДДАЛЕНИХ ОДНА ВІД ОДНОЇ ГРУП ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ АМІНОПОХІДНИХ ФЕНІЛБЕНЗОАТУ З ПІКРИЛХЛОРИДОМ

*Л. С. Федорова, Май Тхі Тхао, Н. І. Титаренко*

Продовжуючи дослідження реакційної здатності двоядерних ароматичних амінів з містковими групами, ми вивчили реакцію амінів, похідних фенілбензоату (I, II) з пікрилхлоридом у бензолі та нітробензолі при 25° С.



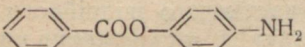
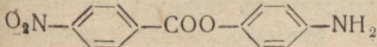
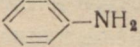
**Експериментальна частина.** *p*-амінофенілбензоат був приготований за методикою [1]. 4-амінофеніл-4-нітробензоат добували конденсацією *p*-нітробензоїлхлориду з бензаль-4-оксіаніліном і наступним розкладом азометинової основи водою та кристалізацією одержаного аміну з ізопропанолу та етанолу,  $T_{пл} = 171-172^\circ$ ; знайдено  $\% NH_2 = 6,54$ ;  $C_{13}H_8O(NH_2)$ . Обчислено:  $\% NH_2 = 6,55$ . Пікрилхлорид, бензол, нітробензол очищали, як вказано в [2].

**Методика фізико-хімічних вимірювань.** При вимірюванні швидкості реакції досліджуваних амінів у бензолі була використана методика [3], за якою зливались термостатовані об'єми розчинів аміну та пікрилхлориду. Як і в попередніх роботах, концентрація аміну була вдвічі більшою від концентрації ацилюючого агента, що виходить з рівняння реакції пікрилхлориду з ароматичними амінами. Реакцію в певний момент зупиняли додаванням водного розчину азотної кислоти. Після цього вміст кінетичної колбочки кількісно переносили в стакан для титрування та визначали кількість утвореного під час реакції хлорид-іона за допомогою потенціометричного титрування розчином азотнокислого срібла. Індикаторним електродом був срібний електрод, а як електрод порівняння використовувався хінгідронний.

При титруванні нітробензолільних розчинів спостерігалось отруєння срібного електрода. В цьому випадку застосовували такий засіб: вміст кінетичної колбочки після зупинки реакції переносили в ділільну воронку, що містила 30—40 мл сірчаного ефіру. Після струшування та розшарування нижній водний шар зливали в стакан для титрування. Таку екстракцію хлорид-іона

Таблиця 1

Зведені дані по кінетиці реакцій амінів з пікрилхлоридом

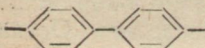
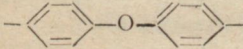
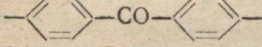
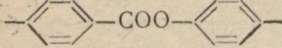
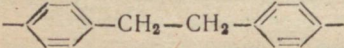
| Амін  | Бензол<br>$k_{25^\circ}$ | Нітробензол<br>$k_{25^\circ}$ |
|---|--------------------------|-------------------------------|
|   | 0,055 ± 0,002            | 0,181 ± 0,002                 |
|   | 0,0156 ± 0,0001          | 0,129 ± 0,005                 |
|  | 0,120 ± 0,002*           | 0,324 ± 0,007**               |

\* Взято з [4].

\*\* Взято з [8].

Таблиця 2

Значення факторів  $f$  для різних молекулярних систем по даним реакцій амінів з пікрилхлоридом

| Молекулярна система   | Бензол | Нітробензол |
|---|--------|-------------|
|   | 13,6*  | 10,3**      |
|   | 15,8*  |             |
|   | 10,5*  |             |
|   | 3,52   | 1,40        |
|  | 3,32*  |             |

\* Взято з [4].

повторювали тричі, кожен раз використовуючи по 10 мл кислоти та споліскуючи кінетичну колбочку. В об'єднаному екстракті хлорид-іон визначали, як описано для бензольних розчинів.

Розрахунок і оцінка точності середніх значень швидкостей проводились за [2]. Значення фактора  $f$ , що характеризує інтенсивність передачі впливу нітрогрупи на аміногрупу молекулярними системами [4], наведені в табл. 2.

**Обговорення результатів.** Дані таблиці 1 свідчать про те, що складний замісник  $C_6H_5COO$  проявляє сильну електроноакцепторну дію незалежно від того, в бензолі чи нітробензолі відбувається реакція.

З літератури відомо [4, 5], що молекулярна система дифенілоксида є кращим провідником впливів замісників у порівнян-

ні з молекулярною системою дифенілу. Авторами це пояснювалось можливістю участі електронної пари кисневого атома в  $p, \pi$ -спряженні.

У випадку молекулярної системи фенілбензоату неподілена електронна пара атома кисню зміщена в бік карбонільної групи, що підтверджується наявністю часткового подвійного зв'язку в  $COO$ -групі [6]. В такому випадку  $p, \pi$ -спряження кисневого атома з бензольним кільцем, що містить реакційний центр, зменшується, і це приводить до того, що ефекти замісників через систему фенілбензоата передаються дуже слабо.

Одержані відомості про ізолюючий вплив карбонільної групи в передачі ефекта замісника узгоджуються з літературними даними, що введення в ланцюг кон'югації карбонільної групи зводить вплив нітрогрупи на вінільний радикал в молекулах вінілбензоатів практично до нуля [7].

Порівняння констант швидкостей реакцій у бензолі та нітробензолі показує, що в другому з розчинників реакція проходить швидше. Тут, як і при ацилюванні ароматичних амінів хлорангідридами карбонових кислот [8], слід передбачати утворення більш полярних проти початкових проміжних продуктів, що викликає відповідно і його більшу сольватацію полярними молекулами нітробензолу в порівнянні з бензолом. Останнє приводить до зниження енергії активації та до прискорення реакції.

Для названої системи низьке значення фактора  $f$  можна, очевидно, зв'язати з можливістю взаємодії неподіленої електронної пари кисневого атома місткової групи з молекулами нітробензолу, що приводить до втрати цим атомом здатності брати участь в  $p, \pi$ -спряженні з ароматичним кільцем, що містить аміногрупу.

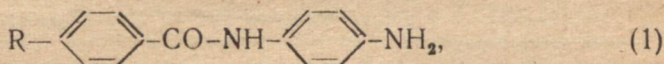
#### ЛІТЕРАТУРА

1. M. O. Forster, H. E. Fierz. J. Chem. Soc., 91, 866, (1907).
2. Н. И. Титаренко, Л. С. Федорова. Вестник Харьковского университета, серия химическая, вып. 1, 103, (1970).
3. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов. ЖОХ, 33, 1059, (1963).
4. Л. М. Литвиненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1737, (1962).
5. Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Л. В. Савченко. Реакционная способность органических соединений, 3, вып. 3, 459, (1967).
6. А. В. Белоцветов, В. А. Глущенко, М. К. Ларина. ЖОХ, 36, 1198, (1966).
7. Ю. Ф. Фролов, Г. В. Ратовский, М. Ф. Шостаковский. ДАН СССР, 175, № 3, 624, (1967).
8. Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник. ЖОХ, 33, 2287, (1963).

# ПРО ВЗАЄМОДІЮ ВІДДАЛЕНИХ ОДНА ВІД ОДНОЇ АТОМНИХ ГРУП ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЙ ПОХІДНИХ ФЕНІЛ-П-АМІНО-БЕНЗАМІДУ З ПІКРИЛХЛОРИДОМ

Н. І. Титаренко, Л. С. Федорова

В попередньому повідомленні нами були приведені результати дослідження реакцій амінів, похідних бензаніліду [1], будови (1) з пікрилхлоридом в нітробензолі при 25° С.



де R=H, NO<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Метою цієї роботи є вивчення кінетики аналогічних реакцій амінів, похідних бензаніліду (2), що містять замісники в аніліновій частині молекули, а реакційний центр в бензоїльній.





Експериментальна частина. Приготування та очищення вихідних речовин. Пікрилхлорид та нітробензол очищали, як вказано раніше [1]. Феніл-п-амінобензамід синтезували конденсацією аніліну з п-амінобензоїлхлоридом за методикою, запропонованою Л. М. Литвиненко для реакції ацилювання ароматичних амінів [2]. п-нітрофеніл-п-амінобензамід добували частковим відновленням 4,4'-динітробензаніліду [3], а 4-(п-амінобензоїламіно)-N, N-диметиланілін — відновленням відповідного нітропохідного [4].

Методика кінетичних вимірювань. Вимірювання швидкості реакцій досліджуваних амінів з пікрилхлоридом проводилось за [5] з деякими змінами, що пов'язані з явищем отруєння срібного електроду під час титрування нітробензолічного розчину [1]. Обчислення та оцінка точності середніх значень констант швидкостей, наведених в таблиці 1, проводилось, як вказано раніше в [1].

Таблиця 1

Константи швидкості реакцій п-заміщених N-феніл-п-амінобензаміду з пікрилхлоридом у нітробензолі при 25°.

| R в R-  -NH-CO-  -NH2 | k<br>л/моль·сек   |
|---|-------------------|
| H-  | 0,00544 ± 0,00007 |
| п-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0,00255 ± 0,00007 |
| п-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | 0,0093 ± 0,0006   |
| Анілін  | 0,324 ± 0,007*    |

\* Взято з роботи [10].

Результати кінетичних вимірювань були оброблені за рівнянням Хаммета з використанням  $\sigma^0$ -констант. Електронна провідність місткової групи оцінювалась, як в [6], коефіцієнтом  $\rho_{\text{відн.}}^0$ . Значення коефіцієнтів  $\rho_{\text{м.}}^0$ ,  $\rho_{\text{ст.}}^0$ ,  $\rho_{\text{відн.}}^0$  відповідно місткового, стандартного і відносного наведені в табл. 2. У цій же таблиці даються значення фактора  $f$ , що також характеризує інтенсивність передачі впливу нітрогрупи на аміногрупу молекулярними системами [6].

Таблиця 2

Значення  $\rho_{\text{м.}}^0$ ,  $\rho_{\text{відн.}}^0$  та фактора  $f$  за результатами реакцій амінів з пікрилхлоридом при 25° С у нітробензолі

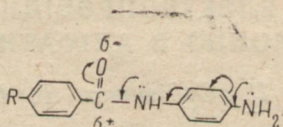
| Реакційна серія | Стандартна серія | $\rho_{\text{м.}}^0$ | $\rho_{\text{відн.}}^0$ | $f$  |
|-----------------|------------------|----------------------|-------------------------|------|
|                 |                  | 1,5                  | 1                       | 0,3  |
|                 | "                | -0,44                | 0,29                    | 2,19 |
|                 | "                | -0,37                | 0,24                    | 1,5  |
|                 | "                |                      |                         | 14,4 |

\* Взято з роботи [1].

Обговорення результатів. Дані табл. 1 показують, що в порівнянні з аніліном досліджувані аміни значно менше реакційноздатні. Це пояснюється електроноакцепторним характером R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-CO-групи.

Раніше було показано, що молекулярна система бензаніліду дуже слабо проводить електронні впливи замісників в п-бензоїльній частині молекули на аміногрупу, що зв'язана з другим ароматичним ядром молекули бензаніліду. Досліджувані в цій роботі аміни також є похідними бензаніліду, але з другим розташуванням функціональної групи та замісників. Низькі значення фактора  $f$ ,  $\rho_{\text{м.}}^0$ ,  $\rho_{\text{відн.}}^0$  в табл. 2 для досліджуваних речовин свідчать, що і в цій реакційній серії амідна група, що є містком, слабо проводить взаємовпливи замісників та реакційного центра. В цьому зв'язку цікавим здається порівняння вказаних місткових систем з молекулярною системою дифеніламіну, що характеризується високою електронною провідністю, котра пояснюється можливістю взаємодії неподіленої електронної пари місткового атома азоту з  $\pi$ -електронною оболонкою обох бензольних ядер [6] або одного з них [7]. При введенні в місткову групу дифеніламіну карбонільної групи, тобто при переході до системи бензаніліду, ця система різко втрачає здат-

ність передавати вплив замісника на реакційний центр. Однак зниження електронної провідності виявляється неоднаковим у систем (1) і (2), і анізотропія електронної провідності пояснюється різним розташуванням атомних ланок, що утворюють місткову групу, по відношенню до реакційного центру в одному бензольному кільці та заміснику в другому бензольному кільці молекули бензаніліду. У молекулярній системі (1) низька здатність передавати вплив замісника на реакційний центр пояснюється, мабуть, тим, що неподілена пара електронів атома азоту місткової групи вступає в  $p, \pi$ -спряження як з карбонільною групою містка, так і з бензольним кільцем, але вплив карбонільної групи тут буде переважаючим. В результаті послаблюється взаємодія місткової групи з бензольним кільцем, що містить реакційний центр, а це приводить до втрати системою здатності проводити взаємовплив замісників:



Якщо ж карбонільну групу вводити в молекулярну систему дифеніламіну таким чином, щоб перейти до системи (2), тоді електронна провідність також знижується, але вона вища, ніж у молекулярній системі (1). Значення фактора  $f$  та  $\rho_{\text{відн.}}^0$  для системи (2) більше, ніж для системи (1). Останнє, очевидно, пов'язано з тим, що неподілена пара електронів атома азоту вступає в  $p, \pi$ -спряження як з карбонільною групою, так і з бензольним кільцем, але тут вже не можна говорити про переважаючий вплив карбонільної групи в порівнянні з бензольним кільцем, бо ефективний позитивний заряд на карбонільному атомі вуглецю місткової групи знижений за рахунок впливу аміногрупи в  $p$ -положенні цього ж бензольного кільця.

Іншими словами, значення неподіленої пари електронів атома азоту амідної ланки у системі бензаніліду, що відчуває на собі конкуруючий вплив двох електроноакцепторних груп, полягає у сприянні утворенню загальної  $\pi$ -електронної системи, яка охоплює обидві половини молекули. Таке пояснення відповідає відомостям з полярографії феніл-акриламідів [8] та підтверджується висновками академіка Л. М. Литвиненка щодо природи позитивного місткового ефекта [9].

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Н. И. Гитаренко, Л. С. Федорова. Вестник Харьковского университета, серия химическая, вып. 1, 103, (1970).
2. Л. М. Литвиненко. Кинетика реакции ацилирования и некоторые вопросы реакционной способности. Докторская диссертация, Харьков, (1961).

3. Б. М. Красовицкий, В. Б. Смелякова. Ж. Всесоюзного хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 6, 588 (1961).
4. J. Sen Gupta, Harwant Kaur Vasudev, J. Ind. Chem. Soc., 34, 528, (1957).
5. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов. ЖОХ, 33, 1059, (1963).
6. Л. М. Литвиненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1737, (1962).
7. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, Е. В. Титов, М. В. Щавинская, В. И. Рыбаченко. ЖОрХ, 2, 1856, (1966).
8. В. Д. Безуглый, А. А. Алексеева, Л. П. Кругляк. Укр. хим. ж., 5, 49, (1965).
9. Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Л. В. Савченко. Реакционная способность органических соединений, 4, вып. 3, 459, (1967).
10. Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник. ЖОХ, 33, 2287 (1963).

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ЙОДИСТОГО ТЕТРАЕТИЛАМОНІУ В АЛІФАТИЧНИХ СПИРТАХ

*Л. П. Садівнича, Т. І. Курова*

У ряді робіт, виконаних під керівництвом О. М. Шкодін, було встановлено обернення ряду електропровідності катіонів лужних металів в аліфатичних спиртах. Це явище вказує на зміну сольватації іонів при переході від нижчих спиртів до вищих [1].

У цьому відношенні цікаві дослідження електропровідності тетразамішених солей амонію, які мають симетричну будову катіонів при малій густині заряду. У зв'язку з цим існують здогадки, що такі солі в розчинах не сольватовані.

Нами була вивчена електропровідність йодистого тетраетиламонію, в нормальних бутиловому, аміловому, гексиловому, гептиловому, октиловому і ноніловому спиртах. У табл. 1 наведено значення еквівалентних електропровідностей йодистого тетраетиламонію в нормальних аліфатичних спиртах при 25° С. Дані щодо електропровідності в метиловому, етиловому і пропіловому спиртах запозичені з літератури [2—4].

На основі літературних і експериментальних даних одержано граничні еквівалентні електропровідності і константи дисоціації солі. Для метилового, етилового, пропілового і бутилового спиртів розрахунки виконані за рівнянням Фуосса — Онзагера [5], для вищих спиртів — за рівняннями Шедловського [6] і Фуосса — Крауса [7]. У табл. 2 наведені значення граничних еквівалентних електропровідностей, констант дисоціації солі і добутку  $\lambda_{\infty} \eta_0$  для йодистого тетраетиламонію у нормальних аліфатичних спиртах.

Таблиця 1

| С · 10 моль/л | Бутиловий  | Аміловий | Гексиловий | Гептиловий | Октиловий | Ноніловий |
|---------------|--|----------|------------|------------|-----------|-----------|
|               | $\lambda \text{ ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{екв/см}^2$ |          |            |            |           |           |
| 10,000        | 11,89  | 5,51     | 2,74       | 1,29       | 0,65      | 0,24      |
| 6,400         | 13,26  | 6,41     | 3,22       | 1,54       | 0,77      | 0,28      |
| 4,096         | 14,44  | 7,16     | 3,75       | 1,83       | 0,93      | 0,34      |
| 2,622         | 15,51  | 7,98     | 4,32       | 2,20       | 1,10      | 0,42      |
| 1,678         | 16,28  | 8,76     | 4,95       | 2,59       | 1,33      | 0,50      |
| 1,074         | 17,24  | 9,50     | 5,69       | 3,01       | 1,58      | 0,60      |
| 0,859         | 17,42  | 9,75     | 6,00       | 3,23       | 1,72      | 0,66      |
| 0,687         | 17,75  | 10,26    | 6,30       | 3,48       | 2,88      | 0,74      |
| 0,550         | 17,91  | 10,39    | 6,55       | 3,78       | 2,12      | 0,84      |
| 0,440         | 18,13  | 10,54    |            | 4,00       | 2,20      | 0,94      |

Таблиця 2

| Спирти     | $\lambda_0$ | pK   | $-\lg \lambda_0 \eta_0$ | $a(\text{Å})$ |
|------------|-------------|------|-------------------------|---------------|
| Метилловий | 123,9       | 1,59 | 0,1706                  | 2,88          |
| Етиловий   | 57,0        | 2,46 | 0,2017                  | 2,52          |
| Пропіловий | 29,41       | 2,82 | 0,2403                  | 2,87          |
| Бутиловий  | 19,57       | 3,17 | 0,2963                  | 3,80          |
| Аміловий   | 12,50       | 3,57 | 0,3521                  | 3,63          |
| Гексиловий | 9,52        | 4,08 | 0,3575                  | 3,60          |
| Гептиловий | 7,84        | 4,65 | 0,3613                  | 3,62          |
| Октиловий  | 5,55        | 4,99 | 0,3924                  | 3,93          |
| Ноніловий  | 2,50        | 5,15 | 0,6830                  | 4,50          |

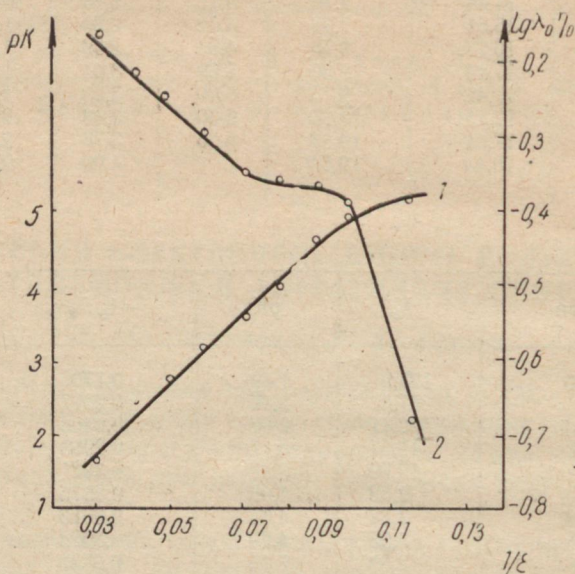
На рисунку показана залежність рК від оберненої величини діелектричних проникностей розчинників. У нижчих спиртах хід залежності лінійний, в області гептилового спирту спостерігається відхилення від лінійності.

В результаті вимірювань електропровідності  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$  в ряду аліфатичних спиртів було ще раз показано, що правило Писаржевського — Вальдена не виконується в широкому інтервалі діелектричних проникностей навіть для великих іонів. На рисунку показана залежність  $\lg \lambda_0 \eta_0$  від  $1/\epsilon$  для  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ .

Одержані дані мають можливість порівняти рухливість  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  з рухливостями  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  [8]. Як і слід було чекати,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  у нижчих спиртах більш рухомий, ніж іони лужних металів. Це дозволяє припустити, що  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  знаходиться в несольватованому або слабо сольватованому стані. В області гексилового — гептилового спиртів криві залежності

$\lg \lambda_0 \eta_0$  —  $1/\epsilon$  перетинаються, звичайний ряд рухливостей зазнає обернення, що можна пояснити частковою або повною десольватацією іонів лужних металів, зв'язаною з послабленням донорно-акцепторної взаємодії між іонами і молекулами розчинника [9].

Нелінійний характер залежності властивостей електроліту від величини оберненої діелектричної проникності розчинників од-



Залежність  $pK$  йодистого тетраетиламонію (криві 1 і 2) від оберненої величини діелектричних проникностей розчинників.

ної хімічної природи зв'язаний, мабуть, із зміною виду міжмолекулярної взаємодії у вищих спиртах [10—15].

На основі одержаних значень констант дисоціації солі за допомогою формул Б'єррума [16], Фуосса [17], Сухотіна [18] були розраховані величини параметра  $a$  — відстані найбільшого зближення іонів у іонній парі. Слід було б чекати, що значення  $a$  будуть не менші, ніж сума (6, 16 Å) радіусів іонів  $(C_2H_5)_4N^+$  і  $I^-$ . Однак, як видно з табл. 2, значення  $a$  значно менші від цієї величини. Це вказує на нереальність параметра  $a$ , розрахованого за допомогою вказаних формул.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича. ДАН УССР, 4, 357, (1968).

2. A. Unmack, E. Bullock, D. Murray—Rust, H. Hartley. Proc. Roy. Soc., 132, 427—441, (1931).
3. M. Barack, H. Hartley, Z. phys. Ch., A, 165, 272—293, (1933).
4. T. A. Gaver, P. G. Sears. J. Phys. Chem., 60, 330, (1956).
5. R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 81, 2659, (1959).
6. T. Shedlovsky, J. Franklin inst., 225, 739, (1938).
7. R. M. Fuoss, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 2387, (1933)
8. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича, В. А. Подоляно, Электрохимия, 4, 718, (1968).
9. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича, В. А. Подоляно. Укр. хим. ж., 35, 144, (1969).
9. А. З. Гаджиев, И. С. Поминов. Укр. физ. ж., 12, 2, 231, (1967).
10. E. H. Grant. J. Chem. Phys., 26, 1575, (1957).
11. М. И. Шапаронов. ДАН СССР, 175, 1097, (1967).
12. Ф. Э. Эме. «Диэлектрические измерения», стор. 124, М., 1967.
13. А. З. Голик, А. Ф. Скришевский, С. Д. Равикович. ДАН УССР, 5, 336, (1954).
14. R. J. W. LeFevre, A. G. Williams, J. Chem. Soc., 115, (1960).
15. А. З. Голик, И. И. Адаменко, М. Ф. Чолпан. Укр. физ. ж., 9, 412, (1964).
16. Н. А. Измайлов, «Электрохимия растворов», гл. 4, X., 1959.
17. R. M. Fuoss. J. Am. Chem. Soc., 80, 5059, (1958).
- ✓ 18. А. М. Сухотин. «Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью», гл. 2, Л., 1959.

## ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КАДМІЮ З РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТУ, ЯКІ МІСТЯТЬ В СОБІ НЕІОНОГЕННІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

*Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Керн*

Синтетичні поверхнево-активні речовини, розчини яких мають напівколоїдні властивості, виявились ефективними добавками при електроосадженні деяких металів [1—5].

Для дальшого з'ясування причин специфічності впливу поверхнево-активних речовин на електрокристалізацію одним з найбільш підходящих об'єктів є кадмій. Враховуючи співвідношення потенціалу нульового заряду кадмію і потенціалу його виділення з розчинів простих солей, можна було припустити, що ефективними добавками будуть аніонактивні речовини. Проте дослідження впливу поверхнево-активних речовин різної природи показало, що найкращу модифікуючу дію проявляють молекулярні поверхнево-активні речовини — ДБ і ОС-20.

Введення вже невеликих кількостей цих добавок справляє значний вплив на електрокристалізацію кадмію. У присутності цих речовин кадмій виділяється у вигляді компактного, щільного, дрібнокристалічного осаду, міцно зв'язаного з основою.

У цьому повідомленні подані результати дослідження впливу змочувача ДБ на електроосадження кадмію з розчинів сульфату.

фату. Електроосадження кадмію проводилось з підкисленого сірчаною кислотою розчину  $CdSO_4$ . Катодами були мідні або залізні прямокутні пластинки. Анод — кадмієвий. Електроліз проводився при 18—24°С з перемішуванням.

У таблиці наведені результати, які характеризують вплив складу електроліту на характер осаду. Склад електроліту:  $CdSO_4$  — 0,25 г·екв/л;  $H_2SO_4$  — 0,05 г·екв/л; ДБ.

| Концентрація ДБ, % | Густина струму $a/dm^2$ | Тривалість електролізу, хв. | Вихід за струмом, % | Товщина покриття, мк | Характер осаду  |
|--------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------|---|
| —                  | 0,80                    | 60                          | —                   | —                    | Світлий, крупнокристалічний, на торцевих гранях дендрити.       |
| 0,05               | 0,80                    | 60                          | —                   | —                    | На світлому щільному підшарку темно-сірий порошок.              |
| 0,10               | 0,80                    | 60                          | 99,5                | 18,3                 | Щільний, сірий, рівномірний, дрібнокристалічний, матовий.       |
| 0,15               | 0,80                    | 60                          | —                   | —                    | З'являється металевий блиск.                                    |
| 0,25               | 0,93                    | 60                          | 100,0               | 22,7                 | Щільний, дуже дрібнокристалічний, з металевим блиском, світлий. |
| 0,25               | 0,93                    | 30                          | 100,0               | 11,3                 | Те ж саме.  |
| 0,25               | 1,50                    | 60                          | —                   | —                    | Те ж саме.  |
| 0,25               | 1,50                    | 120                         | —                   | —                    | Розмір кристала збільшується.                                   |
| 0,3—0,5            | 0,93                    | 60                          | 99,6                | 22,2                 | Щільний, світлий, дрібнокристалічний, з металевим блиском.      |
| 1,0                | 0,80                    | 60                          | —                   | —                    | Щільний, світлий, дрібнокристалічний, матовий.                  |
| 1,30               | 0,80                    | 60                          | —                   | —                    | На щільному світлому шарі з'являється темно-сірий порошок.      |

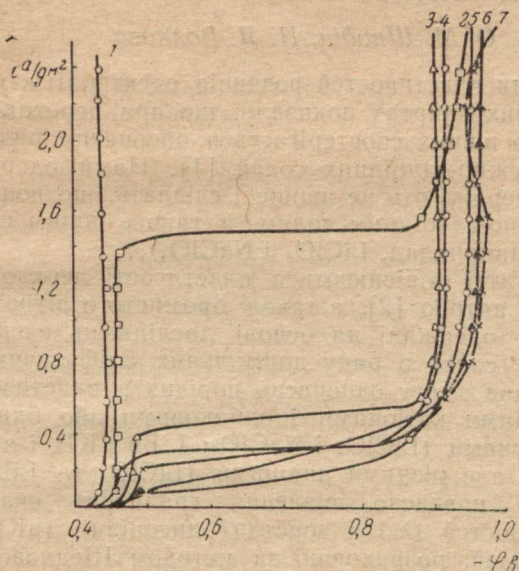
Найкращі, щільні, рівномірні, дрібнокристалічні осадки виділяються з електроліту складу (г/л):  $CdSO_4$  — 32—64;  $H_2SO_4$  — 3—5; змочувач ДБ — 2,5—5 або препарат ОС-20 — 5—10.

Вивчення катодної поляризації показало, що наявність ДБ і ОС-20 у розчині викликає гальмування електродного процесу. Величина поляризації, граничного струму та характер катодного осаду кадмію залежать від концентрації добавки в розчині (див. рис.).

Зростання поляризації, зменшення величини граничного струму, поліпшення якості осаду спостерігається до певної кон-

центрації добавки, після досягнення якої поляризація починає падати, граничний струм збільшується і погіршується катодний осад кадмію.

Поліпшення якості осадів, максимальне підвищення катодної поляризації і зниження граничного струму має місце при концентрації поверхнево-активної речовини ДБ, що перевищує критичну концентрацію міцелоутворення, тобто при концентрації, коли основна маса добавки знаходиться в розчині у коло-



Поляризаційні криві. Склад електроліту:  $\text{CdSO}_4$ —0,25 н.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —0,05 н., змочувач ДБ:  
 1 — без добавки; 2—0,05; 3—0,10; 4—0,20; 5—0,40; 6—0,80; 7—1,2% ДБ.

їдному стані. Одержані результати дозволяють припустити, що необхідною умовою ефективної дії добавки є наявність міцел у розчині. Цілком можливо, що як і при електронасадженні свинцю, поліпшувальна дія поверхнево-активної речовини обумовлена наявністю взаємодії між  $\text{Cd}^{2+}$ -іоном і частками поверхнево-активної речовини з утворенням комплексів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Д. Н. Грицан, Д. С. Шун. Сов. авт. св-во № 106225 (1956), Укр. хим. журн., 25, 183 (1959); ЖПХ, 32, 140, (1959); Изв. высш. школы. Химия и хим. технология, 5, 775, (1962).

2. Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, Т. М. Вольская. Сов. авт. св-во № 170810, (1965).

3. Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, С. И. Егорова, Т. М. Вольская, А. П. Керн. Тезиси докладов IV Укр. Респ. конф. по физ. химии, Киев, (1964).

4. Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова. ДАН УРСР, серія Б, 921 (1967).

5. М. А. Лошкарев, М. П. Севрюгина. Научн. труды Днепропетровского хим. технолог. ин-та, вып. 12, ч. 2, 97, (1961).

## ПРО ОБЕРНЕННЯ РЯДУ ГРАНИЧНОЇ ЕКВІВАЛЕНТНОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ В АЛІФАТИЧНИХ СПИРТАХ

*О. М. Шкодін, Н. Д. Волкова*

Дослідження властивостей розчинів електролітів у нормальних аліфатичних спиртах показало, що при переході від нижчих спиртів до вищих спостерігається обернення ряду електропровідності лужно-галоїдних солей [1]. Нами одержано нові дані, які підтверджують це явище і свідчать, що воно властиве не тільки лужно-галоїдним солям, а також іншим солям лужних металів (наприклад,  $\text{LiClO}_4$  і  $\text{NaClO}_4$ ).

У даній статті порівнюються властивості перхлорату літію та перхлорату натрію [2], а також бромистого літію і йодистого калію [3], одержані на основі досліджень електропровідності розчинів солей в ряду нормальних аліфатичних спиртів. Вибір солей дає змогу одночасно порівняти властивості електролітів з різними катіонами і однаковими або близькими за природою аніонами ( $\text{LiClO}_4$  і  $\text{NaClO}_4$ ;  $\text{LiBr}$  і  $\text{KJ}$ ) і з однаковими катіонами, але різними аніонами ( $\text{LiClO}_4$  та  $\text{LiBr}$ ).

У таблиці наведено значення граничних еквівалентних електропровідностей ( $\lambda_0$ ) і констант дисоціації (рК) для указаних вище солей, розраховані за методом Шедловського, Фуосса — Онзагера та Фуосса — Крауса. З таблиці видно, що в нижчих спиртах граничні електропровідності солей знаходяться у співвідношенні:  $\lambda_0\text{LiClO}_4 < \lambda_0\text{NaClO}_4$ ;  $\lambda_0\text{LiBr} < \lambda_0\text{KJ}$ . При переході від нижчих спиртів до вищих спостерігається інверсія у величинах  $\lambda_0$  і співвідношення стає таким  $\lambda_0\text{LiClO}_4 > \lambda_0\text{NaClO}_4$ ;  $\lambda_0\text{LiBr} > \lambda_0\text{KJ}$ . Це явище ми пояснюємо різним характером взаємодії іонів з нижчими і вищими спиртами. У воді і нижчих спиртах катіон літію найменш рухливий. У вищих же спиртах, внаслідок десольватації катіонів лужних металів, рухливість їх складає такий ряд:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . На зменшення чисел сольватації іонів літію при переході до вищих спиртів вказують також роботи [4, 5].

Одержані дані свідчать, що інверсія електропровідності солей у спиртах обумовлена властивостями катіонів. Для аніонів обернення ряду електропровідності не спостерігається. На це вказують одержані нами експериментальні дані для солей літію, а також вже опубліковані результати для солей натрію [2].

Значення граничних еквівалентних електропровідностей і констант дисоціації солей в аліфатичних спиртах

| Сіль        | Li ClO <sub>4</sub>                          |           | Na ClO <sub>4</sub>                          |           | Li Br  |           | KJ   |           |
|-------------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|
|             | $\lambda_0$<br>0,М-1·2·ЭКВ-1С,М <sup>2</sup> | <i>pK</i> | $\lambda_0$<br>0,М-1·2·ЭКВ-1С,М <sup>2</sup> | <i>pK</i> | $\lambda_0$<br>0,М-1·2·ЭКВ-1С,М <sup>2</sup> | <i>pK</i> | $\lambda_0$<br>0,М-1·2·ЭКВ-1С,М <sup>2</sup> | <i>pK</i> |
| Метилловий  | 105,3  | 1,12      | 116,2  | 1,27      | 96,3   | 1,16      | 113,5  | 1,51      |
| Етиловий    | 48,6   | 1,71      | 52,0   | 2,00      | 40,6   | 1,80      | 49,5   | 1,99      |
| Пропіловий  | 25,8   | 2,38      | 26,0   | 2,52      | 20,4   | 2,41      | 25,8   | 2,52      |
| Бутиловий   | 17,9   | 2,74      | 17,9   | 2,89      | 15,6   | 3,02      | 17,2   | 3,02      |
| Аміловий    | 15,1   | 3,36      | 12,7   | 3,67      | 10,3   | 3,56      | 11,2   | 3,58      |
| Гексилловий | 11,3   | 3,87      | 9,5  | 4,14      | 7,4  | 4,01      | 7,8  | 3,97      |
| Гептиловий  | 9,1  | 4,31      | 7,7  | 4,63      | 5,4  | 4,45      | 5,4  | 4,20      |
| Октиловий   | 6,6  | 4,62      | 5,3  | 4,96      | 3,7  | 4,76      | 2,6  | 4,24      |
| Ноніловий   | 5,0  | 5,16      | 3,8  | 5,51      | 2,0  | 5,08      | 1,6  | 4,69      |
| Дециловий   | 3,6  | 5,33      | —  | —         | —  | —         | —  | —         |

Наші дані дозволяють припустити різний характер сольвації катіонів і аніонів у спиртах. Коли зіставити величини електропровідності розчинів солей у вищих спиртах з розмірами катіонів, то найбільший за розмірами калій-іон має найменшу рухливість. Для аніонів спостерігається протилежна залежність: великий тетраедричний перхлорат-іон більш рухливий у всьому ряду спиртів, ніж інші аніони.

Описані вище явища, мабуть, пов'язані з характером взаємодії іонів з молекулами розчинників. На цю взаємодію справляє вплив структура спиртів, що змінюється при переході від нижчих спиртів до вищих [6, 7].

#### ЛІТЕРАТУРА

1. О. М. Шкодин, Л. П. Садівнича. «ДАН УРСР, сер. Б», 357 (1968).
2. Л. П. Садівнича, С. Г. Росенко, А. М. Шкодин, Л. К. Борозенец, З. А. Гридина. «Вестник Харьковского университета, сер. хим.», вып. 1, 27 (1970).
3. А. М. Шкодин, Л. П. Садівнича, С. Г. Росенко. «Электрoхимия», 7, 51 (1971).
4. А. А. Которленко, А. З. Голик, А. С. Ковнеристая. УХЖ, 24, 618 (1958).
5. Г. П. Рощина, А. С. Каурова, И. Д. Кошелева. «Журн. структурн. химии», 9, 3 (1968).
6. А. З. Голик, И. И. Идаменко, П. Ф. Чоплан. УФЖ, 9, 412 (1964).
7. R. J. W. Le Fevre, A. G. Williams. J. Chem. Soc., 115(1960).

## З М І С Т

|  | Стор. |
|--|-------|
| Т. А. Бережна, В. В. Александров. Термодинамічні характеристики сольватації хлористого водню у сумішах етанолу з бензолом  | 3     |
| Л. С. Сухорукова, В. В. Александров. Про температурну залежність термодинамічних характеристик сольватації іонів HCl в ацетоні   | 7     |
| Л. С. Сухорукова, В. В. Александров. Про вплив температури та складу розчинника на термодинамічні властивості розчинів HCl у сумішах ацетону з водою                             | 10    |
| К. Ф. Іванова, О. Т. Хименко. Визначення чисел сольватації ацетату натрію в оцтовокислих розчинах  | 14    |
| І. М. В'юник, В. О. Подоляк, О. М. Шкодін. Дослідження термодинамічних властивостей розчинів електролітів в ізоелектричних розчинниках однієї хімічної природи                   | 17    |
| Н. Д. Волкова, Л. П. Садівнича, О. М. Шкодін. Електропровідність літєвих солей в аліфатичних спиртах   | 19    |
| І. О. Сергєєва, Т. Ф. Лисаченко, Г. П. Замазій. Дослідження електропровідності розчинів йодистого натрію та йодистого цезію в сумішах метанолу та деканолу                       | 22    |
| Н. К. Левицька, Л. І. Ткаченко, О. М. Шкодін. Дослідження електропровідності розчинів $VuNJ$ в ізоелектричних сумішах етанолу з діоксаном та етанолу з чотирьохлористим вуглецем | 25    |
| Н. К. Левицька, Л. І. Ткаченко, О. М. Шкодін. Дослідження температурної залежності в'язкості бінарних систем етанол-діоксан та ацетонітрил—діоксан                               | 27    |
| Г. М. Шаповалова, М. Д. Горбань, В. П. Корнієнко. Окиснюваність Fe—Ni порошкоподібних сплавів  | 30    |
| Т. І. Грицац, В. П. Корнієнко. Термоліз твердих розчинів оксалатів заліза-2 та цинку   | 33    |
| В. М. Колесников, В. П. Корнієнко. Рентгенографічне дослідження термолізу оксалату срібла  | 36    |
| В. М. Колесников, В. П. Корнієнко, Н. О. Левіна. Рентгенографічне дослідження структури та рекристалізації срібла у пресовках  | 38    |
| Д. М. Грицац, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін, Л. Проїчева. Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення II                               | 41    |
| Д. М. Грицац, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларіна, Л. В. Святна. Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення III                            | 46    |
| Д. М. Грицац, В. Д. Калугін, Ф. Н. Пехота, Р. Ю. Касатонова. Електрохімічна переробка відходів сріблонікельових металокерамічних контактів                                       | 50    |
| А. Л. Гершус, Л. Г. Гриньова. Спектрофотометричне дослідження 4,4'-п-карбетоксіаніліно-2,2'-дихінолілу з купра-іонами  | 53    |

|  |       |
|--|-------|
| А. Л. Гершунс, І. О. Растрепіна. Про нові варіанти комплексоутворюючого угруповання для купра-іонів  | 56    |
| Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, О. О. Олійник. Синтез та спектрофотометричне дослідження 5-(5-сульфо-2-тіазолілазо) 2,4-діоксібензойної кислоти і 4-(5-сульфо-2-тіазолілазо) 2-нітрорезорцину | 60    |
| Л. П. Адамович, М. С. Кравченко. Дослідження взаємодії феррі-іона з кроконовою кислотою  | 64    |
| Н. П. Комар, В. В. Мельник, К. В. Зім'їна, А. Г. Козаченко. Дослідження розчинності адипінової кислоти   | 67    |
| О. А. Бугаєвський, Н. Р. Сумська, Л. В. Болбат. Дослідження активності М-нітрофенолу та його аніона у водяно-солевих розчинах  | 72    |
| С. А. Бутко, В. Д. Орлов, В. Ф. Лаврушин, <u>В. С. Чорний</u> . Мас-спектри карбонільних сполук. І. Халкон та його 4-похідні   | 74    |
| В. М. Верховод, М. М. Верховод, В. М. Толмачов, В. Ф. Лаврушин. Смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ та $n \rightarrow \pi^*$ переходів у $\alpha$ , $\beta$ -ненасичених кетонів                   | 77    |
| М. М. Верховод, В. М. Верховод, О. В. Литвиненко, В. Ф. Лаврушин. До питання про передачу електронних ефектів карбонільною групою  | 81    |
| А. М. Воловик, В. М. Толмачов, В. Ф. Лаврушин. Рефрактометричне дослідження халкону і деяких його заміщених  | 85    |
| Л. В. Мірошник, В. М. Толмачов. Визначення констант рівноваги обміну іонів на похідних целюлози, що містять комплексуючі групи   | 88    |
| Л. С. Федорова, Май Тхі Тхао, Н. І. Титаренко. Про взаємодію віддалених одна від одної груп за результатами дослідження кінетики реакції амінопохідних фенолбензоату з пікрилхлоридом        | 92    |
| Н. І. Титаренко, Л. С. Федорова. Про взаємодію віддалених одна від одної атомних груп за результатами дослідження кінетики реакцій похідних фенол-п-амінобензаміду з пікрилхлоридом          | 95    |
| Л. П. Садівнича, Т. І. Курова. Дослідження електропровідності йодистого тетраетиламонію в аліфатичних спиртах  | 98    |
| Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Керн. Електроосадження кадмію з розчинів сульфату, які містять в собі неіоногенні поверхнево-активні речовини   | 101   |
| О. М. Шкодін, Н. Д. Волкова. Про обернення ряду граничної еквівалентної електропровідності в аліфатичних спиртах   | 104 ✓ |

**ВЕСТНИК  
ХАРЬКОВСКОГО УНІВЕРСИТЕТА**

**Химия**

**Выпуск 2**

*(На українском языке)*

Редактор *О. М. Відмиш*  
Техредактор *Л. Т. Момот*  
Коректор *В. І. Цатурова*

---

Передано до набору 9/IV 1971 р. Підписано до друку 29/XI 1971 р. БЦ 50428  
Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Обсяг: 6,75 фіз. друк. арк., 6,75 умовно-друк. арк.,  
7,3 обл.-вид. арк. Замовлення 1123. Тираж 500. Ціна 73 коп.

---

Харківська друкарня № 16 Обласного управління по пресі.  
Харків, Університетська, 16.

