

О ВЫБОРЕ ПУТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ФОНА ИНЕРТНЫХ СОЛЕЙ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ В РАСТВОРАХ

При изучении химических равновесий в растворах электролитов часто создают постоянную ионную среду, добавляя инертную соль в концентрации, значительно превосходящей концентрации реагентов. Коэффициенты активности реагирующих частиц считают постоянными, практически не зависящими от небольших изменений их концентраций [1, 2]. Это упрощает согласование уравнений материального баланса (для концентраций реагентов) и закона действия масс (для их активностей): необходимость применения активностей отпадает, поскольку постоянными становятся концентрационные константы равновесий. Для их определения обычно достаточно измерить равновесную концентрацию одного из реагентов при различных соотношениях начальных концентраций реагирующих веществ. В последнее время наряду с традиционными методами расчета [1], применимыми к сравнительно простым системам, начинают использовать универсальные приемы статистической обработки данных, позволяющие получить значения констант равновесий даже из сложных нелинейных зависимостей [3, 4]. Правда, такая обработка данных не исключает трудностей, связанных с выбором состава частиц в растворе, зачастую гипотетического, и нуждается в строгом выборе начального приближения для искомых значений констант. Для выбора состава могут быть полезны приемы последовательного дискриминационного планирования экспериментов [5].

Систематическое изучение влияния концентрации соли-фона на коэффициенты активности всех реагентов — задача более трудная [6—8]. Здесь, как правило, приходится измерять активность нескольких видов реагирующих частиц. Используют потенциометрические измерения активностей ионов в цепях с переносом, условно пренебрегая изменениями диффузионного потенциала с изменением концентрации соли-фона и калибруя цепь по стандартным растворам с заданной активностью ионов [9]. Измеряют также активности нейтральных частиц — по растворимости, упругости пара и распределению между несмешивающимися растворителями [10]. В процессе этих исследований разработана схема измерения коэффициентов активности частиц при кислотно-основных равновесиях. Она включает последовательное изучение систем увеличивающейся сложности — по количеству реагентов и типам реакции [11]. Последняя ее часть, приводящая к полному изучению процессов комплексообразования с учетом кислотно-основных превращений, на практике пока не реализована.

Рассмотрим реагент, активность которого мы измеряем. В дальнейшем для краткости будем называть его частицы измеряемыми. Их коэффициент активности заманчиво получить из прямых измерений — для такой простой системы, в которой измеряемые частицы практически не подвергаются химическим превращениям. Тогда их равновесная концентрация известна, она совпадает с начальной, заданной при приготовлении системы [9]. А коэффициент активности получаем, деля активность на равновесную концентрацию. Если же этот путь по какой-либо причине неприменим, то коэффициент активности измеряемой частицы можно найти при каждом составе ионного фона из совокупных измерений совместно с константами равновесий. Измеряемую активность разделим на определяемый коэффициент активности, чтобы оценить равновесную концентрацию — слагаемое в используемом при расчете констант уравнении материального баланса.

В принципе измеряемые активности могут быть отнесены к произвольному стандартному состоянию (например, при их определении через э. д. с. можно выбрать произвольное значение стандартного потенциала цепи). Важно, чтобы при всех концентрациях соли-фона такой выбор был одинаков. Затем при необходимости для измеряемой частицы можно установить экстраполяцией значение коэффициента активности при нулевой концентрации фона. На основе этого значения возможен переход к новому стандартному состоянию со значением коэффициента активности при бесконечном разбавлении раствора, равным 1. Этот переход следует осуществить не только для измеряемых активностей, но и для совокупно определенных смешанных констант равновесий, куда входят измеряемые активности, а для остальных частиц — равновесные концентрации [1].

Для многих систем при оценке смешанных констант равновесий можно применить традиционные методы. Во всех случаях эти оценки желательно получить или уточнить приемами статистической обработки (для совокупных измерений — регрессионным анализом). Если в системе несколько измеряемых частиц, то статистическую обработку естественно основывать на минимизации функции правдоподобия [4] для всех видов измерений. Такие дополнительные данные должны дать более прочную основу для выбора гипотезы о составе в системе частиц, чем при традиционных методах, основанных на одной измеряемой частице.

Термодинамическую константу можно получить, экстраполируя смешанные или концентрационные константы на бесконечное разведение соли-фона. Для исследованных кислотно-основных равновесий получено хорошее согласие между результатами экстраполяции для различных солевых фонов, и кроме того — с другими методами, основанными на измерениях в разбавленных растворах [6, 12].

В заключение рассмотрим, как и в каком количестве выбирать измеряемые частицы, чтобы можно было получить коэффициенты активности и для всех остальных реагентов.

Разность логарифмов термодинамической и смешанной констант реакции, определенных, как указано выше, дает линейное уравнение относительно неизвестных логарифмов коэффициентов активности частиц. Коэффициентами при этих неизвестных служат соответствующие стехиометрические коэффициенты реакции — положительные для продуктов и отрицательные для исходных веществ. В эти уравнения коэффициенты активности измеряемых частиц не входят, или их можно подставить как известные величины, определенные ранее. Различные реакции дают систему таких линейных уравнений, которую решают линейными преобразованиями, приводящими к исключению всех неизвестных, кроме одного. Таким преобразованиям алгебраических уравнений соответствуют аналогичные преобразования химических реакций, приводящие к исключению из их уравнений всех частиц, кроме одной «новой» и любого количества измеряемых. Преобразованные реакции в принципе могут иметь формальный характер: в них могут одновременно попасть измеряемые частицы, которые не сосуществовали в реально изучаемых объектах.

Задача определения коэффициентов активности всех реагентов разрешима в том случае, когда измеряемых частиц (в том числе и частиц с контролируемой активностью, например, чистых осадков) достаточно, чтобы из них составить базис. Дополнительные измеряемые частицы излишни. Их можно вводить для независимого контроля за результатами исследования. Таким образом, понятие базиса, линейно-алгебраическое по природе, полезно не только в расчетных задачах [13—15], но и при составлении схемы сложных исследований.

Приведем пример различного выбора измеряемых частиц. При изучении комплексообразования с учетом кислотно-основных равновесий можно измерять:

а) pH ; активность незаряженной кислоты (или основания), связанной с лигандом; растворимость чистой гидроокиси металла;

б) pH ; активность незаряженной кислоты (или основания); активность иона металла (через ЭДС);

в) pH ; активность иона металла; растворимость соли металла и кислоты, анион которой служит лигандом;

г) pH ; активность незаряженной кислоты; растворимость соли изучаемого металла и этой кислоты.

Список возможностей можно продолжить. Во всех перечисленных случаях тройка измеряемых частиц образует базис.

Термодинамический косвенный метод измерения активности, основанный на уравнении Гиббса-Дюгема, в описанных системах используется мало. Этот метод позволяет не иметь послед-

нюю измеряемую частицу, необходимую для построения базиса реагентов, но вместо этого требует измерения активности всех инертных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., «Мир», 1965. 564 с.
2. Кульба Я., Миронов В. Е. Химия таллия. Л., Госхимиздат, 1963. 207 с.
3. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Whewell R. J. The Use of Electronic Computing Techniques in the Calculation of Stability Constraints. — «J. Inorg. Nuc. Chem.», 1971, vol. 33, p. 2051—2065.
4. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. М., «Наука», 1969. 279 с.
5. Федоров В. В. Теория оптимального эксперимента. М., «Наука», 1971. 312 с.
6. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг. Протонизация слабых оснований: система $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$. — «Журн. неорганической химии», 1967, т. 12, с. 1265—1274.
7. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг, Мусаилов О. С. Об оценке коэффициента активности отдельного иона. — «Промышленность хим. реактивов и особо чистых веществ», вып. 12 (18), М., ИРЕА, 1968, с. 357—362.
8. Комарь Н. П., Мусаилов О. С. Исследование протонизации о-фталат-иона в растворах хлорида натрия. — «Труды комиссии по аналит. химии», 1969, т. 17, с. 30—35.
9. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг. Зв'язок між рівноважними концентраціями H^+ та OH^- -іонів та активністю H^+ -іона. — «Доповіді АН УРСР», 1965, с. 622—626.
10. Long F. A., Mc. Devit W. F. Activity Coefficients of Nonelectrolyte Solutes in Aqueous Salt Solutions. — «Chem. Revs», 1952, vol. 51, p. 119—169.
11. Комарь Н. П. Определение констант стойкости при ступенчатом комплексообразовании при помощи полиномиальных уравнений. — «Труды хим. факультета и НИИ химии ХГУ», 1968, т. 19, с. 33—47.
12. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг. Протонизация слабых оснований. II. Система $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O}$. — «Журн. физ. химии», 1966, т. 40, с. 1077—1082.
13. Бугаевский А. А., Дунай Б. А. Расчет равновесного состава и буферных свойств растворов на электронных цифровых вычислительных машинах. — «Журн. аналит. химии», 1971, т. 26, с. 205—209.
14. Мухина Т. П., Рудная Л. Е., Бугаевский А. А. Расчет равновесий в сложных системах. Сообщение 4. Оценка буферных свойств системы. — «Журн. аналит. химии», 1970, т. 25, с. 640—645.
15. Cruise D. R. Notes on the Rapid Computation of Chemical Equilibria. — «J. Phys. Chem.», vol. 68, p. 3797—3802.

УДК 543.70

Л. П. АДАМОВИЧ, д-р хим. наук,
А. А. ОЛЕЙНИК, канд. хим. наук

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Для определения никеля в его солях была использована реакция в слабокислой среде с 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцином [1].

Чувствительность этой реакции по Сенделу $9 \cdot 10^4$ мкг/см^2 , коэффициент молярного поглощения комплекса при $\lambda = 510$ нм $6,64 \cdot 10^4$, состав комплекса $\text{Ni}^{2+} : R = 1 : 2$, $\lg K$ комплексообразования $14,52 \pm 0,05$ ($I_{\text{KNO}_3} = 0,02$). Реакция образования окрашенного комплекса происходит в узком интервале рН 5,5—6,5, который создавали с помощью ацетатного буфера.

Настоящие данные позволили использовать этот реагент для спектрофотометрического определения никеля в более сложных системах, например, в алюминиевом сплаве, используемом в промышленности, который имел следующий процентный состав: Cu — 2,5; Mg — 1,8; Ni — 1,1; Fe — 1,3; SiO_2 — 1,2; Zn — 0,3; Mn — 0,2; Al — остальное.

В предыдущих исследованиях было установлено: что магний, титан и марганец (в избытке по отношению к ионам никеля 1 : 200, 1 : 10, 1 : 10) не мешают фотометрическому определению никеля. Помехи от железа и алюминия легко устранить добавлением к системе винной кислоты или фторида натрия. Медь можно закомплексовать тиосульфатом натрия или отделить с самого начала растворением сплава в разбавленной серной кислоте. Цинк в количестве 0,3% не влияет на определение никеля.

Для дальнейшей работы необходимо было рассчитать основные параметры аналитической прописи фотометрического определения никеля (концентрацию реагента, обеспечивающую полноту связывания 99,9% никеля, величину навески сплава и конечного объема системы) [2].

Вычисленные параметры вошли как составная часть аналитической прописи, которая приведена ниже.

Калибровочный график был построен с учетом конкретного состава сплава. Значение параметров калибровочного графика вычисляли по способу наименьших квадратов на машине М-20.

Методика определения никеля. Навеску сплава 0,3 г растворить в стаканчике при слабом нагревании в серной кислоте (1 : 5), отфильтровать в мерную колбу на 100 мл. Затем отобрать 1 мл раствора и разбавить до 100 мл. В мерную колбу на 25 мл отлить 2 мл последнего раствора и нейтрализовать его до рН 7 (лакмусовая бумажка) 0,1 н раствором ОН, добавить 5 мл тартрата натрия ($C = 10^2$ м/л), 5 мл реактива ($C = 2 \times 10^4$ м/л) и разбавить до метки ацетатным буфером рН=6,0. Раствор фотометрировать в кювете $l = 3$ см при $\lambda = 510$ нм на СФ-4А.

Приводим результаты фотометрического определения никеля в алюминиевом сплаве АК-4: 1) — реагентом 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцином; 2) — диметилглиоксимом (весовой метод).

Метод определения	Количество определений	Найдено никеля, %	Дисперсия
1	5	$1,10 \pm 0,08$	$1,15 \cdot 10^3$
2	5	$1,10 \pm 0,08$	$1,20 \cdot 10^3$

Как видно из таблицы, новый метод не уступает по точности результатов классическому диметилглиоксиматному. Кроме того, метод характеризуется простотой выполнения и меньшей затратой времени на анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адамович Л. П., Гершунс А. Л., Олейник А. А., Дегтярева Л. И. Спектрофотометрическое определение Ni^{2+} -ионов с помощью 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцина. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», Вып. 3, № 84, 1972, с. 66—68.
2. Адамович Л. П. Рациональные приемы составления аналитических прописей. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1973. 96 с.

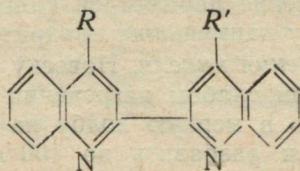
УДК 547.831 : 547—49

А. Л. ГЕРШУНС, канд. хим. наук,
П. Я. ПУСТОВАР,
В. П. ТКАЧЕНКО

π -ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2'-ДИХИНОЛИЛА

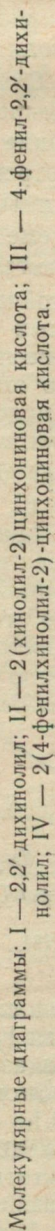
Изучаемые соединения образуют окрашенные комплексы с ионами одновалентной меди и нашли широкое применение в аналитической практике как чувствительные и специфические реагенты [1, 2].

Общей формулой объектов исследования является



где $R, R' = H; COOH; C_6H_5; CON(CH_3)_2; CONHC_6H_5$.

В качестве примера на рисунке приведены молекулярные диаграммы некоторых связанных гетероциклических систем. Рассмотрение полученных результатов показывает неравномерность распределения π -электронной плотности в структурах, что связано с большей электроотрицательностью гетероатома, и различие в величинах порядков связей. Наибольшая π -электронная плотность в хинолиновых ядрах локализуется на атомах азота, которые являются ответственными за установленные связи с металлом. Введение карбоксильной, амидной и анилидной групп



в четвертое положение пиридинового кольца приводит к уменьшению π -электронной плотности на гетероатоме вследствие электронно-акцепторного влияния заместителей. Фенильная группа производит обратное, хотя и не столь значительное, донорное действие. Величина π -электронной плотности на гетероатоме в незамещенном ядре изменяется мало, несмотря на наличие в другом цикле различных по характеру заместителей. Это видно при рассмотрении молекулярных диаграмм соединений I и II, а также I и III. Значение π -электронной плотности на гетероатоме в системе IV с разными заместителями определяется природой заместителя каждого из ядер соответственно.

Устойчивость Cu(I)-комплексов 2,2'-дихинолила и его производных в значительной мере определяется электронными свойствами атомов азота комплексообразующей группировки. Можно ожидать соответствия между экспериментально найденными константами образования, рассчитанными суммарными π -электронными плотностями ($q_{N_1} + q_{N_2}$) и суммарными индексами реакционной способности ($L_{N_1}^+ + L_{N_2}^+$) атомов азота. Как видно из таблицы, для оценки процесса комплексообразования более приемлемой является модель приближения локализации. В известной мере наблюдается корреляция значений энергии катионной локализации с экспериментальными данными. Возможно, что уменьшение энергии локализации, характеризующей понижение энергии переходного состояния, приводит к повышению устойчивости Cu(I)-комплексов.

$R \diagdown$ $R' \diagup$	C_6H_5 COOH	C_6H_5 H	CON(CH ₃) ₂ H	COOH H	COOH COOH	H H
$q_{N_1} + q_{N_2}$	2,351	2,406	2,343	2,339	2,282	2,394
$L_{N_1}^+ + L_{N_2}^+$	4,405	4,348	4,316	4,299	3,763	3,696
$K_{образ}$	$3,5 \cdot 10^9$	$2,17 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^{11}$	$2,8 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{12}$	$9,5 \cdot 10^{11}$

При выполнении расчетов использовали параметры [3], метильная группа моделировалась как псевдогетероатом. Влияние атомов азота на связанные с ним атомы углерода учитывалось при помощи вспомогательного индукционного параметра, равного 0,1.

Вследствие ограниченности метода [4], полученные нами результаты являются лишь качественной характеристикой. Расчеты выполнены по программе ЭЛА и Хьюккель D [5] на ЭЦВМ М-20. Авторы выражают благодарность В. Э. Уманскому за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

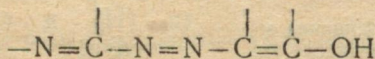
1. Гершунс А. Л., Верезубова А. А., Толстых Ж. А. Фотоколориметрическое определение меди с помощью 2,2-бицинхонинсвой кислоты. — «Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология», 1961, т. IV, вып. 1, с. 25—27.
2. Гершунс А. Л., Пустовар П. Я. Синтез 2-(2-хинолил) цинхониновой кислоты и ее превращения. — «Химия гетероциклических соединений», 1971, № 5, с. 641—642.
3. Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М., «Химия», 1969. 302 с.
4. Graig D. P., Maccol A. The non-benzenoid Aromatic Hydrocarbon Pentalene. A Theoretical Discussion. — «J. Chem. Soc.», 1949, N 4, p. 964—971.
5. Методы вычислений в квантовой химии. Киев, «Наукова думка», 1967, 162 с. Авт.: Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядюша, В. И. Химченко.

УДК 543.70

Л. П. АДАМОВИЧ, д-р хим. наук,
А. А. ОЛЕЙНИК, канд. хим. наук,
ФАН ТХИ НГА
А. Л. ГЕРШУНС, канд. хим. наук.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОБАЛЬТО-ИОНОВ С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 4-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНА

Синтезированные нами некоторые производные 4-(2-тиазолилазо)-резорцина: 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-резорцин, (окрашено S-TAP); 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-нитрорезорцин, (S-TANP) и 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-2,4-диоксibenзойная кислота — (S-TAKP) мы использовали ранее как реагенты на никель и палладий [1]. Известно, что реагенты этого класса с функционально аналитической группой



образуют с ионами кобальта (II) окрашенные соединения, которые используются для фотометрического определения его в разных промышленных и природных объектах [2].

Мы исследовали условия комплексообразования ионов кобальта (II) с перечисленными реагентами.

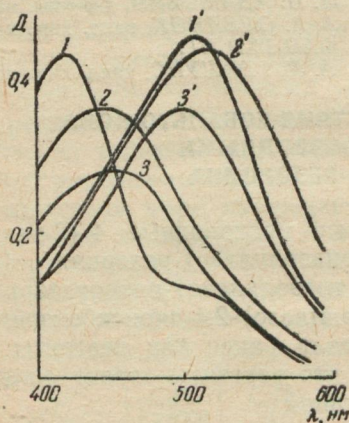
Реагенты и аппаратура. Растворы реагентов готовили по методике [3], растворы солей кобальта (II) — из его нитрата марки «хч». Рабочую концентрацию соли кобальта контролировали весовым методом с помощью α-нитрозо-β-нафтола [4]. Оптическую плотность растворов измеряли на СФ-4А, рН — на потенциометре ЛПУ-01. Ионная сила во всех опытах была 0,2 (KNO₃), температура 20 ± 1°C.

Комплексообразование ионов кобальта с реагентами изучали в интервале рН 4—8. Как видно из рисунка, кривые поглощения комплекса по сравнению с таковыми для реагентов смещены в сторону больших длин волн.

**Некоторые физико-химические свойства соединений кобальта (II)
с производными 4-(2-тиазолилазо)-резорцина**

Реагент	Оптимальное значение рН комплексообразования	$\lambda_{\max}$		$\Delta\lambda$	ϵ_{510}		$\Delta\epsilon$	$\lg K$	
		реагент, нМ	комплекс, нМ		реагент	комплекс		условная	концентрационная
S-TАНР	6,0—6,5	420	510	90	3500	52000	45000	$9,61 \pm 0,10$	$11,73 \pm 0,10$
S-TАКР	6,5	440	520	80	5250	42100	31600	$9,41 \pm 0,10$	$18,07 \pm 0,10$
S-TАР	4,5	460	500	40	7200	40900	26500	$9,35 \pm 0,10$	$20,49 \pm 0,10$

Избыток реагента или металлоиона не влияет на форму кривой поглощения, что говорит об отсутствии ступенчатых процессов в рассматриваемых системах. Оптимальные значения рН комплексообразования приведены в таблице.



Кривые светопоглощения реагентов и комплексов кобальта с ними:

1 — S-TАНР, 1' — $\text{Co}^{2+} + \text{S-TАНР}$, рН=5,4; 2 — S-TАР, 2' — $\text{Co}^{2+} + \text{S-TАР}$, рН = 4,2; 3 — S-TАКР, 3' — $\text{Co}^{2+} + \text{S-TАКР}$; рН = 6,5; $C_{\text{Co}}^{2+} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{\text{R}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Состав комплексов определяли двумя независимыми методами: по Остромысленскому—Жобу [5] и по кривой насыщения [6]. В обоих случаях состав комплекса оказался $\text{Co}^{2+} : \text{R} = 1 : 2$. Согласно литературным данным [7] и результатам наших исследований для аналогичных систем [8], можно допустить, что комплекс образуется из ионов кобальта (II) и апротонной формы реагента.

Константы образования комплексов вычислялись обычным путем с использованием коэффициентов их молярного поглощения, найденных из кривых насыщения. Концентрационные константы получались с учетом доли частиц (при данном рН), образующих комплекс.

Из таблицы видно, что изученные реагенты образуют относительно стойкие комплексы, которые могут быть использованы при фотометрическом определении кобальта. Кроме того, реагент S-TАНР образует менее стойкий комплекс, чем комплекс кобальта с этилендиаминтетрауксусной кислотой, поэтому S-TАНР может применяться в качестве металлоиндикатора при комплексометрическом определении кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектрофотометричне визначення — іонів за допомогою 4-(5-сульфо-2-тіазолілазо)-2-нітрорезорцину. — «Вісн. Харк. ун-ту. Хімія». Вип. 3, 1972, с. 66—68. (Авт.: Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, А. А. Олейник, Л. И. Дегтярева).
2. Спектрофотометрическое определение 10^{-1} — $10^{-7}\%$ кобальта в природных и промышленных объектах с применением гетероциклических гидроксил-содержащих азосоединений. — «Зав. лаборатория», 1969, т. 35, с. 1042 — 1044. Авт.: В. И. Ивансв, А. И. Бусев, Ж. И. Немцова, Л. И. Смирнова.
3. Олейник А. А., Адамович Л. П., Гершунс А. Л. Спектрофотометрическое изучение новых реагентов: 4-(2-тиазолилазо)-2-нітрорезорцина и 4-(5-сульфотіазолілазо) резорцина. — «Вестн. Харьк. ун-та. Хімія». Вип. 1, 1970, с. 76—80.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.—Л., «Химия», 1970. 975 с.
5. Ostromisslensky I. Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fussende Analysenmethode einiger binären Verbindungen. Ber. 1911, B. 44, s. 268—273.
6. Адамович Л. П. Использование кривой насыщения для характеристики комплексных соединений. — «Журн. неорган. химии», 1960, т. 5, с. 782—790.
7. Немцова Ж. И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования кобальта (II) с гетероциклическими азосоединениями и аналитическое применение образующихся комплексов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1969. 18 с.
8. О комплексах никеля, палладия, цинка и кадмия с некоторыми производными 4-(2-тиазолилазо)-резорцина. I. Соединения никеля, палладия, цинка и кадмия с 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-резорцином. — «Журн. аналит. химии», 1971, т. 26, с. 548—553. Авт.: Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, А. А. Олейник и др.

УДК 541.49 : 661.856

А. Л. ГЕРШУНС, канд. хим. наук,
Л. П. АДАМОВИЧ, д-р хим. наук,
В. М. СКОРОБОГАТОВ

ЭКСТРАКЦИЯ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ Cu(I) -КОМПЛЕКСА 2,2'-ДИХИНОЛИЛА С КРАСИТЕЛЯМИ СУЛЬФОФТАЛЕИНОВОГО РЯДА

Среди множества реагентов для фотометрического определения меди особого внимания заслуживает 2,2'-дихинолил (ДХ), являющийся специфичным реагентом на одновалентную медь [1]. Он образует с купра-ионами окрашенный ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ нм}$) катионный комплекс, который экстрагируется подходящим растворителем в виде ионной пары $\text{Cu(ДХ)}_2\text{A}$, где А — неорганический однозарядный анион, например, Cl^- , ClO_4^- и т. д. Недостатком реагента является его сравнительно невысокая чувствительность ($\epsilon_{\text{max}}^{550}$ комплекса около $6 \cdot 10^3$). Интересно повысить чувствительность определения путем замены неорганического аниона-партнера каким-либо другим анионом, обладающим собственным высоким поглощением в видимой области. Специфичность реагента при этом, по-видимому, должна сохраниться.

Подобный прием использовали ранее при определении серебра [2, 3], железа [4, 5], меди [6, 7] в виде комплексов с фенантролином.

Мы исследовали взаимодействие Cu (I) -комплекса 2,2'-дихинолила с рядом анионов кислотных красителей сульффта-леинового ряда.

Для экстракции Cu (I) -комплекса дихинолила обычно применяют высшие спирты — бутиловый амиловый и пр. [1, 8]. Некоторые исследователи использовали для этой цели хлороформ, однако для достижения полноты одноразовой экстракции в водную фазу вводили метанол [9] или этанол [10]. Для наших целей спирты непригодны, так как они экстрагируют применяемые нами красители в широком интервале pH. Хлороформ эти красители не экстрагирует, однако экстракция комплекса неполная (вода : хлороформ = 5 : 1) [10]. Нами установлено, что при введении в водную фазу этанола коэффициент распределения комплекса существенно увеличивается, однако окраска органической фазы при этом нестойка — менее 10 минут. Поэтому была выбрана смесь хлороформа и изоамилового спирта. Оптимальное соотношение компонентов подбирали опытным путем и предъявляли следующие требования: а) одноразовая экстракция должна обеспечивать практически полное извлечение комплекса; б) растворитель не должен экстрагировать красители либо экстрагировать их в минимальной степени; в) окраска экстракта должна быть достаточно устойчивой. Найденное соотношение хлороформ : изоамиловый спирт оказалось равным 20 : 1 (объемн.).

Экспериментальная часть

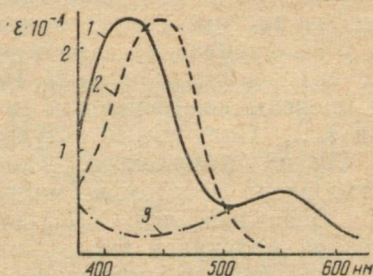
Реагенты, аппаратура и методика работы. Стандартный раствор меди ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) готовили растворением точной навески электролитической меди в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте и доведением объема раствора до 1 л дистиллированной водой. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора непосредственно перед употреблением. Растворы красителей ($1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) готовили из препаратов, применяемых в качестве индикаторов. Раствор аскорбиновой кислоты, используемой нами в качестве восстановителя Cu (II) до Cu (I) , готовили из препарата, применяемого в медицине. Использовали ацетатные (pH 3—6) и фосфатные (pH 6—8) буферные растворы. Хлороформ перегоняли непосредственно перед употреблением. Изоамиловый спирт использовали квалификации ч. д. а., а 2,2'-дихинолил — квалификации х. ч. Применяли 0,02% раствор дихинолила.

Оптические плотности измеряли на спектрофотометре СФ-4А в кюветах с рабочей длиной 0,998 см; pH измеряли стеклянным электродом (потенциометр ЛПУ-01). Все опыты проводили при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

В сосуд для экстракции вносили раствор меди, буферную смесь, растворы аскорбиновой кислоты и красителя, приливали пипеткой 10 мл раствора ДХ в смеси хлороформа и изоамилового спирта. Объемы органической и водной фаз были одинаковыми. Интенсивно перемешивали в течение 1 мин., затем разделяли слои, экстракт фильтровали через бумажный фильтр для освобождения от капелек воды и фотометрировали.

Раствор для сравнения готовили таким же образом, но без внесения меди.

Оптимальные условия образования соединений. Исследовано взаимодействие Cu(I) -комплекса 2,2'-дихинолила со следующими красителями сульфоталеинового ряда: крезоловым красным (КК), феноловым красным (ФК), бромфеноловым синим (БФС), бромкрезоловым зеленым (БКЗ), бромфеноловым красным (БФК), бромкрезоловым пурпурным (БКП) и хлорфеноловым красным (ХФК). Для каждого красителя найден оптимальный интервал pH экстракции, в котором оптические плотности экстрактов в области поглощения красителей максимальны и постоянны. Полученные результаты представлены в таблице.



Спектры поглощения: 1 — Cu(ДХ)_2 БФС, спиртово-хлороформный раствор; 2 — БФС, водный раствор, pH 1; 3 — $\text{Cu(ДХ)}_2\text{ClO}_4$, спиртово-хлороформный раствор.

Некоторые характеристики ионных ассоциатов и красителей

Краситель	Оптимальный интервал pH экстракции ионного ассоциата	Интервал pH перехода окраски красителя	λ_{max} ионного ассоциата, н.м.	λ_{max} красителя (в форме моногидро-аниона), водный р-р, н.м.	ϵ_{max} ионного ассоциата при λ_{max}
КК	4,3—7,0	7,2—8,8	419	442	$2,1 \cdot 10^4$
ФК	4,3—7,0	6,8—8,0	415	438	$1,9 \cdot 10^4$
БФС	4,8—5,3	3,0—4,6	421	446	$2,4 \cdot 10^4$
БФК	4,3—6,2	5,0—6,8	432	446	$1,7 \cdot 10^4$
ХФК	4,0—5,0	5,0—6,6	425	451	$1,7 \cdot 10^4$
БКЗ	6,5—7,6	3,8—5,4	419	450	$2,3 \cdot 10^4$
БКП	5,0—8,5	5,2—6,8	406	437	$2,5 \cdot 10^4$

Оптимальный избыток восстановителя — 100—1000-кратный по отношению к меди. Порядок сливания реактивов не имеет

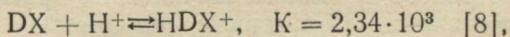
значения. Окраска появляется сразу и остается неизменной на протяжении по меньшей мере 24 часов.

Спектры поглощения комплексов. Спектры поглощения экстрактов комплексов сняты при оптимальных рН экстракций. На рисунке приведены результаты для одного из красителей (БФС) — кривая 1. Спектры поглощения комплексов с другими красителями имеют аналогичный характер. Для сравнения на том же рисунке показаны кривые поглощения водного раствора БФС (кривая 2) и раствора перхлората Cu(I) -комплекса 2,2'-дихинолила (кривая 3). Исходя из спектров поглощения, были оценены коэффициенты молярного погашения комплексов при λ_{max} . Полученные результаты приведены в таблице.

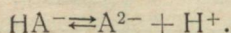
Состав комплексов. Соотношение Cu(ДХ)_2^+ : краситель установлено методом изомолярных серий и по кривым насыщения. Оказалось, что Cu(I) -комплекс 2,2'-дихинолила реагирует с одной молекулой кислотного красителя. Таким образом, состав полученных соединений соответствует формуле $\text{Cu(ДХ)}_2\text{K}$, где К — краситель.

Обсуждение результатов

Известно, что оптимальный интервал рН для экстракции комплекса Cu(I) с дихинолилом находится в пределах рН 4—7 [8, 11]. Хост [1] указывает интервал рН [2—9], что вызывает сомнения, так как 2,2'-дихинолил, являющийся слабым основанием, при рН меньше 4 в значительной степени протонизирован по реакции



что не должно благоприятно сказываться на образовании комплекса с медью. Применяемые нами красители относятся к кислотно-основным индикаторам, и состояние их в растворе зависит от кислотности среды. В слабокислой области доминируют моногидроанионы HA^- (продукт отщепления протона от одной из оксигрупп, а собственно индикаторный переход связан с отщеплением протона от второй оксигруппы по реакции



Длины волн, соответствующие максимумам поглощения моногидроанионов красителей, приведены в таблице.

Характер спектров поглощения изучаемых соединений, в сопоставлении со спектрами поглощения красителей (см. рисунок), позволяет считать, что красители сульфоталеинового ряда входят в состав изучаемых нами соединений в виде моногидроанионов. Таким образом, можно полагать, что оптимальные интервалы рН для образования соединений с красителями должны приблизительно совпадать с областью существования однозарядных анионных форм красителей. Экспериментальные

данные по определению оптимальных интервалов рН довольно хорошо коррелируются с величинами рН индикаторных переходов красителей, за исключением красителя БКЗ, для которого оптимальный интервал рН экстракции соединения несколько сдвинут в сторону высоких значений рН.

Спектры поглощения соединений позволяют предположить, что образующиеся соединения представляют собой не тройные комплексы, а ионные ассоциаты, так как в их спектрах полностью сохраняются полосы поглощения, свойственные как комплексному катиону $\text{Cu}(\text{ДХ})_2^+$ ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ нм}$), так и однозарядным анионам красителей HA^- ($\lambda_{\text{max}} = 406-432 \text{ нм}$). Некоторое смещение полосы поглощения аниона HA^- в сторону коротких волн можно отнести за счет деформации электронной оболочки аниона под влиянием крупного катиона. Растворитель, по-видимому, также оказывает влияние на гипсохромный сдвиг полосы поглощения. Полоса поглощения катиона остается неизменной в присутствии красителя и без него.

Интенсивность полос поглощения катиона и аниона при вхождении в ионный ассоциат практически не меняется. Таким образом, в коротковолновой области ϵ_{max} ассоциата определяется ϵ_{max} красителя, а в длинноволновой — ϵ_{max} комплексного катиона.

Дополнительные опыты, поставленные без участия дихинолила, показали, что при этом органическая фаза не окрашивается. Это говорит об отсутствии взаимодействия между $\text{Cu}(\text{I})$ и красителем с образованием окрашенного комплекса, т. е. о неравноценности дихинолила и красителя в качестве лигандов. Этот факт также подтверждает предположение, что изучаемые нами соединения имеют характер ионных ассоциатов, а не тройных комплексов, в которых возможна конкуренция между лигандами.

ВЫВОДЫ

Установлен факт взаимодействия между $\text{Cu}(\text{I})$ -комплексом 2,2'-дихинолила и красителями сульфоталеинового ряда. Изучены условия образования и экстракции ионных ассоциатов $\text{Cu}(\text{I})$ -комплекса 2,2'-дихинолила с красителями (кислотность водной фазы, состав растворителя). Сняты спектры поглощения ионных ассоциатов, определен их состав и оценены коэффициенты молярного погашения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoste J., Eeckhaut J., Gillis J. «*Analyt. Chim. acta*», 1953, vol. 9, p. 263.
2. Dagnall R. M., West T. S. — *Talanta*, 1964, vol. 11, 1533.
3. El-Ghamry M. T., Frei W. R. — *Analyt. Chem.* 1968, vol. 40.
4. Knízek M., Musilová M. — *Talanta*, 1968, vol. 15, 479.
5. Кобякова С. О. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук, М., 1971.

6. Bailey B. W., Dagnall R. M., West T. S. — *Talanta*, 1966, vol. 13, 753.
7. Bailey B. W., Dagnall R. M., West T. S. — *Talanta*, 1966, vol. 13, 1661.
8. Гершунс А. Л., Гринева Л. Г. «Журн. аналит. химии», 1971, т. 26, 1485.
9. Hackett O. E. — «*Analyt. Chem. acta*», 1955, vol. 12, 358.
10. Bahr H., Lipińska J. — «*Chem. analit.*» (Polska), 1968, vol. 13, 399.
11. Guest R. J. — «*Analyt. Chem.*», 1953, vol. 25, 1484.

УДК 543.43

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук,
Л. В. ЧАСОВСКАЯ

ВИЗУАЛЬНОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СИЛУМИНЕ С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

Ксиленоловый оранжевый — один из самых чувствительных реагентов на железо [1]. Однако при использовании вариантов визуального анализа, обычное построение шкалы стандартов из растворов, содержащих ферри-ионы и ксиленоловый оранжевый, практически невозможно, так как образующееся окрашенное комплексное соединение быстро разлагается.

Мы разработали методику визуального определения ферри-ионов с помощью ксиленолового оранжевого, но с применением специально подобранного устойчивого стандарта. Сведения о составе, условиях образования и оптических характеристиках комплекса взяты из [1].

Чтобы выяснить оптимальные условия колориметрирования, были сняты спектры поглощения реагента и комплекса и построены кривые зрительного восприятия [2] для достаточно широкого интервала концентраций. Реагент стандарта выбирали путем сопоставления его кривых зрительного восприятия с кривыми в анализируемой системе.

По имеющимся сведениям о спектрах поглощения некоторых индикаторов и их комплексов с металло-ионами [3, 4] наиболее подходящими для нашей цели являются мурексид, бромфеноловый синий и комплекс магния с хромогеном черным. Однако опробывание устойчивости этих веществ во времени заставило нас отказаться от их использования.

Сравнение кривых зрительного восприятия для крезолового красного и комплекса ферри-ионов с ксиленоловым оранжевым показало, что колориметрирование анализируемых растворов в интервале концентраций ферри-ионов $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ м/л возможно с фильтром № 4 (КОЛ-1) против концентрации крезолового красного 10^{-5} м/л.

Хотя крезолрот очень устойчив, существенное различие его кривых зрительного восприятия с комплексом ферри-ионов и ксиленолового оранжевого вызывает отклонение от линейной зависимости концентрации и длины колориметрического слоя при построении калибровочного графика (рисунок, кривая 1).

Поскольку ксиленоловый оранжевый имеет полосу поглощения с максимумом поглощения 440 нм, которую можно изолировать от поглощения комплекса светофильтром № 7 используемого колориметра (КОЛ-1), то возможно дублирование анализа ферри-ионов по измерению уменьшающейся окраски реагента.

Колориметрирование в данном случае возможно против раствора самого реактива, однако интересно было попробовать фотометрирование с кислым раствором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, который более устойчив и его кривая зрительного восприятия очень хорошо совпадает с кривой ксиленового оранжевого. Калибровочный график приведен на рисунке, кривая 2.

Из рисунка ясно, насколько существенно совпадение кривых зрительного восприятия при выборе стандартов для колориметрирования растворов с неустойчивой окраской.

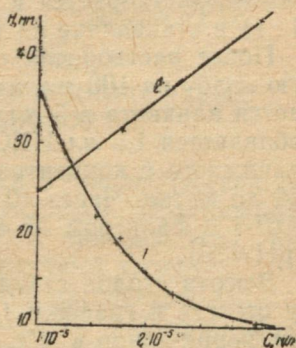
Приведенные калибровочные графики мы использовали для определения железа в силумине.

Из названного сплава с известным содержанием железа готовились растворы с концентрацией ферри-ионов попадающей в интервал калибровки, и колориметрировались, как указано в методике.

Калибровочный график строился описанным в методике колориметрированием стандартных растворов ферри-иона, приготовленных из металлического железа, перегнанного в вакууме. Затем концентрации ферри-иона $5 \cdot 10^{-5}$ м/л и $2,5 \cdot 10^{-5}$ м/л, заданные растворением стандартного образца силумина, сравнивались с результатами колориметрирования при использовании крезолового красного ($4,8 \pm 0,3$) 10^{-5} м/л и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола ($2,5 \pm 0,1$) 10^{-5} м/л. Результаты получены усреднением четырех измерений и доверительный интервал почитан при $\alpha = 0,95$.

Сравнивая заданные и измеренные концентрации ферри-ионов, видим, что приведенная методика колориметрического определения железа в силумине отвечает необходимым требованиям и может быть использована при анализе этого важного технического сплава.

Максимальная величина коэффициента молярного погашения ($2,6 \cdot 10^4$) комплекса ферри-иона с ксиленоловым оранжевым [1] дает возможность считать, что по чувствительности он



Калибровочные графики:
1 — для комплекса, против крезолрот (10^{-5} м/л рН ≈ 10) 4-й светофильтр, высота столба со стандартом 20 мм. 2 — для ксиленового оранжевого, против р-ра 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола ($2,5 \times 10^{-5}$ м/л; рН ≈ 1), 7-й светофильтр, высота столба со стандартом 15 мм.

не уступает лучшим используемым реагентам [10] и в отличие от последних не требует применения неводных растворов.

На основании имеющихся сведений о комплексообразовании ксиленового оранжевого с Al^{3+} [5, 6], Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и др. [7, 9] можно утверждать, что влияние компонентов силумина незначительно.

Методика анализа. 0,2 г силумина, содержащего около 1% железа, растворяется в смеси 4 мл HCl (1:1) и 1 мл HNO_3 (1:1) в стаканчике на 100 мл при нагревании на водяной бане.

После растворения содержимое стакана переводится в мерную колбу на 100 мл и водой доводится до метки. Отсюда отбирается аликвота в 5 мл, переносится в мерную колбу на 100 мл, добавляется 1,5 мл HNO_3 (1:1) и 5 мл раствора ксиленолового оранжевого с концентрацией 10^{-3} м/л и $\text{pH} \approx 6$ и доводится водой до метки. Через 10 минут раствор колориметрируется на КОЛ-1 с фильтром № 4 против крезолового красного (10^{-5} м/л и $\text{pH} = 10$).

Высота столба стандартного раствора 20 мм. По полученному отсчету и графику 1 (см. рисунок) определяется концентрация ферри-ионов в м/л. Затем вместо крезолрот в кювету заливается раствор 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола ($2,5 \cdot 10^{-5}$ м/л и $\text{pH} \approx 1$) и проводится колориметрирование с фильтром № 7 при высоте столба стандартного раствора 15 мм и с помощью графика 2 (см. рисунок) определяется концентрация ферри-ионов.

Если силумин содержит меньшие концентрации железа, например 0,02—0,1%, то после растворения навески проводится выпаривание почти досуха, добавляется 1,2 мл HNO_3 (1:1), содержимое стакана переводится в мерную колбу на 100 мл, туда же добавляется 5 мл ксиленолового оранжевого, доводится водой до метки и колориметрируется, как описано выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Budesinsky B. — Z, analyt. chem., 1962, vol. 188. 226 p.
2. Комарь Н. П. Особенности и возможности колориметрического и спектрофотометрического анализа. — «Труды комиссии по аналитической химии», 1958, т. VIII (XI), с. 21—51.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М., «Химия», 1970. 359 с.
4. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und funktionen aus physik, chemie, astronomie, geophysik und technik. B. 1. Berlin, 1951. 724 S.
5. Будешицкий Б. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия ионов трехвалентного алюминия и шестивалентного молибдена с ксиленоловым оранжевым. — «Журн. аналит. химии», 1963, т. 18, с. 1071—1074.
6. Тихонов В. Н. Фотометрическое определение алюминия с использованием ксиленового оранжевого. — «Журн. аналит. химии», 1965, т. 20, с. 941—946.
7. Гуркина Т. В., Игошина А. М. Фотометрическое определение микрограммовых количеств меди, цинка, свинца в природных водах с использованием ксиленолового оранжевого. — «Журн. аналит. химии», 1965, т. 20, с. 778—781.
8. Булатов М. И. Спектрофотометрическое исследование реакции ионов цинка с ксиленоловым оранжевым. — «Журн. неорганической химии», 1968, т. 13, с. 3002—3008.

9. Марченко З. И. Фотометрическое определение элементов. М., «Мир», 1971. 501 с.
10. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964. 902 с.

УДК 543.422

И. Г. ПЕРЬКОВ,
П. Е. ЧАПЛАНОВ,
НГУЕН ТХАЙ

ОБ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ ЗАКОНА БЕРА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ДИНИТРОФЕНОЛОВ

Динитрофенолы широко используются в аналитической химии в качестве кислотно-основных индикаторов. Поэтому изучение изменения их электронных спектров при действии различных электролитов имеет не только научный интерес.

В [1] изучалось действие электролитов на спектры динитрофенолят-иона, однако, судя по более поздним работам [2, 3], изучение изменений электронных спектров нейтральных молекул в присутствии электролитов также интересно для выяснения их гидратации и других межмолекулярных взаимодействий.

Мы измерили отклонения от закона Бера в растворах LiCl , NaCl , KCl , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 для трех изомеров динитрофенола. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ в интервале концентраций химически чистых солей электролитов от 0,1 до 3 м/л. Динитрофенолы очищали перекристаллизацией из воды или спирта и эффективность очистки проверяли сопоставлением коэффициентов молярного погашения динитрофенолов перекристаллизованных и возогнанных.

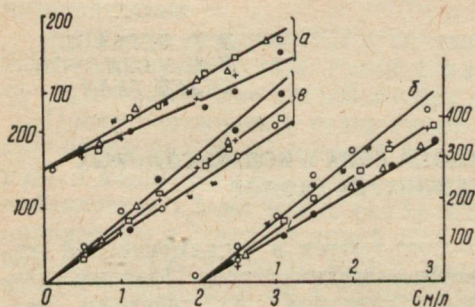
О смещении электронных спектров от концентрации добавляемых электролитов судили по изменению коэффициентов молярного погашения на склоне длинноволновой полосы поглощения динитрофенолов.

На рисунке представлены графики изменения коэффициентов молярного погашения $\Delta\epsilon$ в зависимости от концентрации добавленных в раствор солей C м/л $\Delta\epsilon = \epsilon_c - \epsilon_0$ определяли как разность усредненных по результатам четырех измерений величин коэффициента молярного погашения динитрофенолов в растворах с определенной добавкой соли ϵ_c и без нее, ϵ_0 .

Из рисунка видно, что изменение коэффициента молярного погашения в присутствии электролитов существенно отличается в изомерах динитрофенола. Так, у 2,6-динитрофенола проявляется разное действие катионов электролита в порядке $\Delta\epsilon_{\text{Li}} < \Delta\epsilon_{\text{Na}} < \Delta\epsilon_{\text{K}}$. Для 2,5-динитрофенола — порядок обратный

$\Delta\epsilon_{Li} > \Delta\epsilon_{Na} > \Delta\epsilon_K$, для 2,4-изомера катионные эффекты практически не отличаются.

Формально такое изменение порядка действия катионов наблюдается при высаливании веществ кислого и более основ-



Изменение коэффициента молярного поглощения от концентрации добавляемых электролитов: ● — LiCl, + — NaCl, ○ — KCl, △ — LiNO₃, □ — NaNO₃, * — KNO₃; а — для 2,4-динитрофенола ($\lambda = 365$ нм); б — для 2,6-динитрофенола ($\lambda = 370$ нм); в — для 2,5-динитрофенола ($\lambda = 388$ нм).

ного характера [4]. Однако наблюдаемые изменения коэффициентов молярного поглощения динитрофенолов трудно с определенностью связать с изменением гидратации этих молекул при возрастании концентрации электролита, так как необходимо изучить эти эффекты в однозамещенных и двузамещенных производных бензола с нитро-гидроксогруппами, потому что гидратация каждой из этих групп в динитрофенолах при их различном взаимном

расположении может приводить к разным суммарным изменениям в электронном спектре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kortüm G. — «Phys. Chem.», 1936, Bd 33, S. 243—254.
2. Пальчевский В. В., Захарьевский М. С., Кальварская Т. М. Спектры поглощения метилоранжа в концентрированных растворах солей. — «Вестн. ЛГУ». Вып. 3, 1962, № 16, с. 125—130.
3. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Юдович Ю. Е. Исследование межмолекулярных взаимодействий в водных растворах методом адсорбционной спектроскопии. — ДАН СССР, 1971, т. 196, № 4, с. 869—871.
4. Коренман И. М. Экстракция органических веществ. Горький. Изд-во Горьк. ун-та, 1970. 169 с.

УДК 547.572,6+535.343.32+541.121

Н. Д. ТРУСЕВИЧ, канд. хим. наук,
В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук,
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ХАЛКОНА В СИСТЕМЕ $CH_3COOH - H_2SO_4$

Продолжая исследования реакционной способности α , β -ненасыщенных кетонов ароматического ряда [1], мы получили константы протолитического равновесия некоторых 2',4'-димер-

токсипроизводных халкона с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в 4-положении фенильного ядра.

Исследуемые нами кетоны при взаимодействии с серной кислотой дают галохромные растворы. На спектральных кривых поглощения в видимой области спектра появляется новая интенсивная полоса поглощения [2]. Наличие двух метоксизаместителей в фенильном ядре приводит к батохромному смещению максимума поглощения длинноволновой полосы, которые продолжают смещаться в «красную» область спектра при введении третьего заместителя, независимо от его электронной природы. В таблице приведены λ_{max} сопряженных кислот исследуемых нами халконов.

Для определения протоноакцепторных свойств α , β -ненасыщенных кетонов мы выбрали спектрофотометрический метод.

Взаимодействие слабых оснований с протонодонорами запишем уравнением



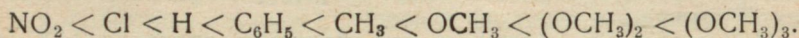
константа которого может служить оценкой основных свойств

$$K = \frac{a_{BH^+}}{a_B \cdot a_{H^+}}. \quad (2)$$

При определении констант равновесия спектрофотометрическим методом можно пользоваться уравнением

$$K = \frac{D}{(C_B \cdot \epsilon_{BH^+} \cdot l - D) a_{H^+}}, \quad (3)$$

где D — экспериментальная оптическая плотность раствора кетона, C_B — начальная концентрация исследуемого кетона, ϵ_{BH^+} — полученные коэффициенты молярного поглощения при исследуемой полосе поглощения, l — толщина кюветы. Кислотность раствора a_{H^+} находилась при помощи общепринятой функции кислотности H_0 [3] серной кислоты в ледяной уксусной. Результаты определения констант равновесия при температурах 15, 25°C приведены в таблице. Там же для сравнения приведены константы равновесия для халкона и его 4'-метоксизамещенного. Как видно из таблицы, константы равновесия увеличиваются при введении электронодонорных заместителей. Усилие основных свойств производных халкона происходит в ряду



Аналогичный ряд наблюдался нами ранее [1] при исследовании реакции образования водородных связей. Это подтверждает наше предположение об увеличении электронной плотности на кислороде карбонильной группы в связи с ростом электронодонорности заместителя.

Халкон	BH^+ λ_{max} , н.м.	$K_{15^\circ} \cdot 10^4$, л/м
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_5$	400	0,66
$4'\text{—CH}_3\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_5$	430	8,13
$2',4'\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3\text{—4}$	485	192
$2',4'\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3\text{—4}$	460	79,4
$2',4'\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5\text{—4}$	470	63,1
$2',4'\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_5$	430	53,8
$2',4'\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—Cl—4}$	440	44,7
$2',4'\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2\text{—4}$	435	13,2

Далее на основании констант равновесий мы вычислили изменения свободной энергии системы ΔZ в стандартных условиях: $\Delta Z_T = -RT \ln K_T$. Величины ΔZ также приведены в таблице. На основании температурной зависимости констант равновесий были найдены изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS реакций. Изменения энтальпии в реакциях протолитического равновесия положительны, причем величина $\Delta H \sim 3$ ккал/м. Казалось бы, положительные значения ΔZ и ΔH свидетельствуют о невозможности протекания реакции протонирования. Однако поскольку мы работали в условиях, далеких от стандарта (малая концентрация исходного кетона, $C_B \sim 10^{-5}$ м/л, высокая кислотность среды, 15—25% $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—CH}_3\text{COOH}$), процесс протонирования становится возможным, что легко проследить по изменению спектров поглощения [2].

При интерпретации полученных термодинамических величин необходимо учитывать, что эти величины включают не только процесс протонирования, а все равновесные процессы в растворе [4], включая сольватационные взаимодействия.

Изменения энтропии свидетельствуют об относительном упорядочении изучаемых систем в процессе протонирования. Однако энтропийный фактор мал ($\sim 0,01$ ккал/м °С) и существенной роли не играет.

В литературе [5] показана возможность приближенной оценки констант протолитического равновесия в возбужденном состоянии:

$$\Delta pK = pK^* - pK = \frac{(\nu_B - \nu_{\text{BH}^+}) N \cdot h \cdot c}{2 \cdot 3RT}$$

Используя эту формулу, мы получили значения ΔZ^* (см. таблицу). Как видно из таблицы, значения ΔZ^* возрастают, что свидетельствует о значительном снижении основных свойств изучаемых кетонов при возбуждении. Это, вероятно, связано с изменением гибридизации атомов углерода в сторону sp^3 -типа ($>\text{C}=\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [>\text{C}—\text{OH}]^+$), понижением двоевязного

α , β -ненасыщенных кетонов в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—CH}_3\text{COOH}$

$K_{25} \cdot 10^4$, л/м	ΔZ_{15}° , ккал/м	ΔZ_{25}° , ккал/м	ΔZ_{25}^* , ккал/м	ΔH , ккал/м	$-\Delta S \cdot 10^3$ ккал м. $^\circ\text{C}$
0,85	5,50	5,54	19	3,1	4
11,0	4,07	4,03	20	3,0	4
219	2,26	2,26	24	1,8	1
95,0	2,76	2,75	23	1,8	1
75,9	2,90	2,89	22	1,8	2
66,1	2,99	2,97	24	1,8	0,1
55,0	3,09	3,08	22	1,8	0,1
16,6	3,79	3,79	19	1,8	0,1

характера С-О-связи, изменением плоскостной конфигурации карбонильной группы возбужденных молекул α , β -ненасыщенных кетонов. При этом необходимо учитывать конкурирующие сольватационные процессы в основном и возбужденном состояниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврушин В. Ф., Толмачев В. Н., Трусевич Н. Д. и др. Взаимодействие α , β -ненасыщенных кетонов с трихлоруксусной кислотой. — «Журн. общ. химии», 1965, т. 35, вып. 9, с. 1534—1538.
2. Взаимодействие α , β -ненасыщенных кетонов с трихлоруксусной кислотой. — «Журн. общ. химии», 1968, т. 38, вып. 4, с. 756—759. Авт.: В. Н. Толмачев, А. В. Воловик, Н. Д. Трусевич, В. Ф. Лаврушин.
3. Hall N. F., Spengemann W. F. The Acidity in Glacial Acetic Acid. I. Sulfuric Acid Solutions. — $6 < \text{H}_0 < 0$. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1940, vol. 62, No 9, p. 2487—2492.
4. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966, с. 358—359.
5. Wehry E. L., Rogers L. B. — «Spectrochem. Acta», 1965, vol. 21, p. 1976.
6. Förster T., «Z. Electrochem.», 1950, vol. 54, p. 2.

УДК 535.343 : 547.572 : 547.54

В. М. ВЕРХОВОД,
О. В. ЛАВРУШИНА,
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРОМЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛПЕНТАДИЕНОНОВ И ГЕПТАТРИЕНОНА

Продолжая изучение физико-химических свойств α , β -ненасыщенных кетонов [1—4], мы измерили УФ-спектры поглощения производных нитрометокси-пентадиенонов и гептатриенона в спирте, а в некоторых случаях в диоксане. Полученные данные приведены в таблице.

В спектрах исследуемых кетонов наблюдается одна или две полосы поглощения. Однако по виду кривых поглощения их можно разделить на три типа: первый — кривые с одной высокоинтенсивной полосой поглощения в области 350—380 нм, вто-

рой—с двумя полосами поглощения в области 265 и 370 нм и третий—с двумя высокоинтенсивными полосами поглощения, частично перекрывающимися друг друга (см. рис. 1).

Исследуя УФ-спектры поглощения 4' и 3'-нитрозамещенных дибензальацетонов, содержащих в положении 4-электронодонорную группу, авторы в работе [5] пришли к выводу, что наблю-

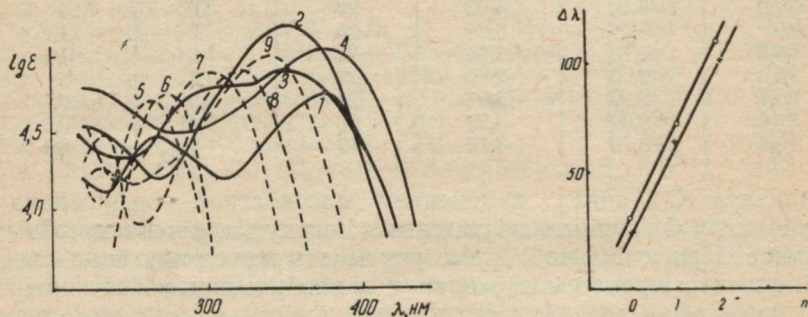


Рис. 1. Кривые поглощения в этиловом спирте: 1 — 1-(4-нитрофенил)-5-(4-метоксифенил)-2,4-пентадиен-1-он; 2 — 1-(4-метоксифенил)-5-(4-нитрофенил)-2,4-пентадиен-1-он; 3 — 1-(4-метоксифенил)-5-(4-нитрофенил)-1,4-пентадиен-3-он; 5 — *p*-нитроацетофенон; 6 — *p*-меток시아цетофенон; 7 — *p*-нитробензальацетон; 8 — *p*-метоксibenзальацетон; 9 — *p*-нитрофенилгексадиенон; в диоксане: 4 — 1-(4-метоксифенил)-7-(4-нитрофенил)-1,4,6-гептатриенон-3-он.

Рис. 2. Зависимость между смещением максимума поглощения и числом виниловых групп у производных ацетофенона и его винилов.

дающаяся высокоинтенсивная полоса поглощения состоит из двух полос, принадлежащих отдельным фрагментам составляющих эту молекулу.

Учитывая эти данные, мы решили рассмотреть спектры более простых соединений — производных ацетофенона и его винилов, соответствующих отдельным фрагментам изучаемых нами сложных соединений.

Ацетофенон и его производные достаточно хорошо изучены [6, 7]. Известно, что при введении метоксигруппы в качестве заместителя первая высокоинтенсивная полоса с максимумом при 240 нм ацетофенона сдвигается bathochromно на 30 нм с возрастанием интенсивности. При переходе от меток시아цетофенона к метоксибензальацетону происходит дальнейший bathochromный сдвиг и рост интенсивности. Введение второй виниловой группы приводит к дальнейшему bathochromному сдвигу главной полосы поглощения до 350 нм и появлению в коротковолновой области четко обозначенной второй полосы поглощения при 253 нм.

При сравнении спектров поглощения ацетофенона, нитроацетофенона и его винилов видно, что как и в случае винилов меток시아цетофенона происходит постепенный bathochromный сдвиг

высокоинтенсивной полосы: в нитроацетофеноне — до 264 нм , в нитробензальацетоне — до 305 нм , а при введении еще одной виниленовой группы максимум смещается до 340 нм . В первом и во втором случаях наблюдается удовлетворительная прямолинейная зависимость между смещением максимума поглощения и числом виниленовых групп, (см. рис. 2).

Как видно из рис. 1, кривые поглощения исследуемых соединений носят сложный характер.

Применяя кривую ошибок Гаусса, наблюдаемые интенсивные длинноволновые полосы мы разложили на отдельные составляющие по методу Яцимирского [8] и определили максимумы скрытых полос поглощения в результате чего для большинства исследуемых кетонов были найдены четыре полосы поглощения (см. таблицу).

Экспериментальная кривая 1-(4-метоксифенил)-5-(4-нитрофенил)-2,4-пентадиен-1-она состоит из одной высокоинтенсивной полосы поглощения неправильной формы. Явная несимметрия основной полосы позволила нам разложить ее на отдельные составляющие и выделить еще три скрытых полосы поглощения в области 270, 295 и 315 нм .

При сравнении кривых поглощения исследуемого соединения со спектрами метоксиацетофенона и 6-(4-нитрофенил)-2,4-гексадиен-2-она видно, что основная полоса при 351 нм принадлежит нитрофенилгексадиеноновому фрагменту молекулы, а выделенная полоса при 270 нм — метоксиацетофеноновой составляющей, причем ее поглощение частично проявляется экспериментально на коротковолновом крае кривой.

Спектр 1-(4-нитрофенил)-5-(4-метоксифенил)-2,4-пентадиен-1-она состоит из двух полос поглощения: одна расположена в области 270 нм , другая при 375 нм . Сравнение кривой поглощения данного соединения с кривыми нитроацетофенона и 6-(4-метоксифенил)-2,4-гексадиен-2-она позволяет отнести полосу при 375 нм к смещенной полосе поглощения метоксифенилгексадиенона, а полосу при 284 нм — к полосе переноса заряда в нитроацетофеноне. Кроме того для этого соединения нами были выделены еще две полосы при 240, 254 нм .

Спектр 1-(4-метоксифенил)-5-(4-нитрофенил)-1,4-пентадиен-3-она уже был обсужден в работе [5]. Мы также установили четыре полосы поглощения при 357, 310, 290 и 235 нм . Первые две полосы являются полосами нитро- и метоксибензальацетонов, которые несколько батохромно смещены в результате сопряжения.

Поглощение в области 290—310 нм , которое мы отнесли к поглощению бензольного кольца (256 нм), сдвинутому за счет усложнения молекулы, наблюдается у всех исследуемых соединений. Наше предположение подтверждается и тем, что данное поглощение находится примерно в одной и той же области неза-

№	Формула соединений
1	$O_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_4-OCH_3$ $O_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$ $CH_3O-C_6H_4-CO-CH_3$
2	$CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_4-NO_2$ $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$
3	$O_2N-C_6H_4-CO-CH_3$ $O_2N-C_6H_4-CH=CH-CO-CH=CH-C_6H_4-OCH_3$ $O_2N-C_6H_4-CH=CH-CO-CH_3$ $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CO-CH_3$
4*	$O_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=CH-CO-CH=CH-C_6H_4-OCH_3$ $O_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$ $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CO-CH_3$

* Ввиду плохой растворимости в этиловом спирте, спектр снят в дioxане.

висимо от строения соединения, а также тем, что оно имеет одинаковую полуширину, равную $4,40-5,20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

В спектре 1-(4-метоксифенил)-7-(4-нитрофенил)-1,4,6-гепта-триен-3-она экспериментально выявлена одна полоса поглощения при 380 нм. Как видно из рис. 1, поглощение 6-(4-нитрофенил)-2,4-гексадиен-2-она и метоксибензальацетона расположены примерно в одной и той же области (340 и 320 нм соответственно), и имеют сравнимую интенсивность. Интенсивность главной полосы исследуемого соединения выше в 1,5 раза и она уширена по сравнению с простыми составляющими (см. таблицу), поэтому мы считаем, что наблюдаемая экспериментально полоса принадлежит перекрывающимся полосам простых фрагментов. Разделить эти полосы и выделить их максимумы в индивидуальном виде нам не удалось.

Экспериментальные данные		Полосы, выделенные по методу Яцимирского $\lambda_{\max}/lg \epsilon$			
358/4.67		351/4.68	315/4.04	295/3.98	270/3.89
340/4.50		340/4.59	295/4.14	275/3.89	260/3.79
275/4.26		270/4.26			
270/4.00	375/4.25	370/4.25	280/3.85	254/3.90	240/3.75
247/3.80	340/4.16	340/4.16	310/3.88	290/3.68	245/3.82
262/4.18		260/4.12	300/3.88		
305/4.30	355/4.40	357/4.44	310/4.38	290/4.08	235/4.10
300/4.40		300/4.39	260/3.89		
235/4.00	322/4.40	313/4.40	280/4.00	230/4.23	
	380/4.57	375/4.43	310/4.38	295/4.28	250/4.14
	340/4.21	340/4.20	295/3.89	275/3.89	260/3.79
235/3.85	320/4.40	313/4.40	280/4.00	230/4.23	

Как и в предыдущих случаях обнаружено бензольное поглощение в области 310 нм, а также выделен максимум в области 250 нм, который, возможно, принадлежит смещенной полосе бензола (203 нм).

Таким образом, из проведенного исследования можно сделать вывод, что наиболее интенсивная длинноволновая полоса в α , β -ненасыщенных кетонах обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходом в наиболее длинной цепи сопряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ та $n \rightarrow \pi^*$ переходів у α , β -ненасичених кетонів. — «Вестн. ХГУ. Химия». Вып. 2, 1971, № 73, с. 77—81. Авт.: В. М. Верховод, Н. Н. Верховод, В. Н. Толмачев, В. Ф. Лаврушин.
2. Галохромия метоксипроизводных некоторых ненасыщенных кетонов и спиртов. — «Журн. общ. химии», 1972, т. 42, с. 1095—1102. Авт.: В. Ф. Лаврушин, Л. М. Грин, Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Н. С. Пивненко, Л. М. Куценко.
3. Дипольные моменты метоксипроизводных халкона и его винилов. — «Журн. орган. химии», 1969, т. V, с. 1441—1446. Авт.: Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко, В. Ф. Лаврушин.
4. УФ- и ИК-спектры 1,5-дифенилпентадиенонов. — «Вестн. ХГУ. Химия». Вып. 1, 1970, с. 85—89. Авт.: Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко, В. Ф. Лаврушин.
5. Магдеева Р. К., Белоцветов А. В. Электронные спектры поглощения 4' и 3'-нитрозамещенных дибензальацетонов, содержащих в положении 4-электродонорную группу. — «Изв. вузов», 1970, т. 13, № 1, с. 66—69.
6. Валяшко Н. А., Розум Ю. С. Спектры поглощения и структуры производных бензола. XII. 2- и 4-оксаацетофеноны и их метиловые эфиры. — «Журн. общ. химии», 1947, т. 27, вып. 4, с. 755—782.
7. Луцкий А. Е., Алексеева В. Г. Спектры поглощения дизамещенных бензола с одинаково направляющими функциональными группами. — «Журн. общ. химии», 1959, т. 29, № 9, с. 2998—3005.
8. Яцимирский К. Б., Малькова Т. В. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.—Л., «Химия», 1964. 102 с.

УДК 678.683.2 : 678.747.5 : 543.422.4.6 + 535.37

Э. В. ДАНИЛЬЧЕНКО,

С. В. ЦУКЕРМАН, д-р хим. наук

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИХАЛКОНОВ И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ НИХ ПОЛИ(Δ^2 ПИРАЗОЛИНИЛАРЕНОВ)

Полимеры, содержащие в мономерном звене макромолекулы, ароматические ядра, карбонильную группу и в α , β -положении по отношению к последней алифатическую двойную связь, характеризуются термостойкостью [1], служат исходными полупродуктами для получения полипиразолинов [2] и могут обладать электропроводностью полупроводникового типа [3, 4]. Соединения, у которых в систему связей мономерного звена макромолекулы входят пиразолиновые кольца, в некоторых случаях являются светочувствительными веществами и представляют интерес для

электрофотографии [5], сцинтилляционной техники и др. могут быть превращены путем окисления в соответствующие полипиразолы [6].

Мы синтезировали полихалконы и полипиразолины и исследовали их некоторые физико-химические свойства. Для получения полихалкона в полконденсацию вводили 1,4-диацетилбензол с терефталевым альдегидом. Такой синтез был описан ранее в [4]. Однако при исследовании ИК-спектра полимера, полученного по

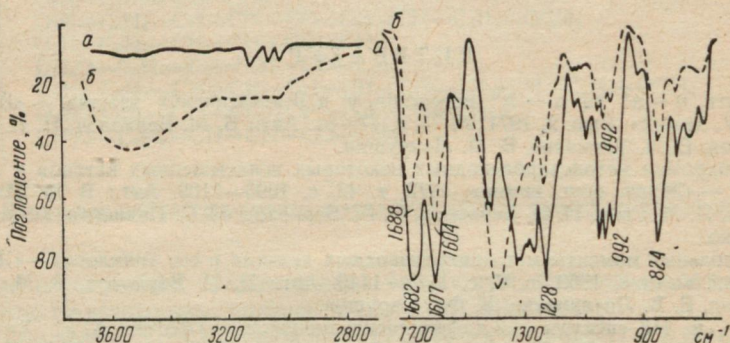
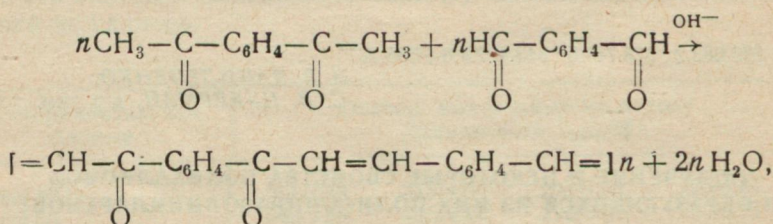
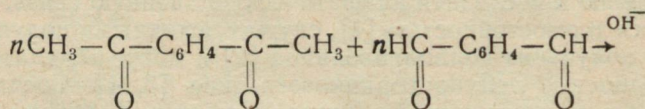


Рис. 1. ИК-спектры: *a* — полимер, полученный согласно данным в [4]; *б* — полихалкон.

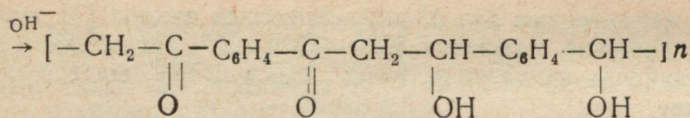
описанию в [4] (рис. 1, б), в области 3600—3200 см^{-1} обнаруживается довольно интенсивная широкая полоса поглощения валентных колебаний гидроксильной группы, участвующей в образовании водородной связи (ν_{OH})*. Это свидетельствует о том, что взаимодействие между исходными соединениями в этом случае идет не только по типу кротоновой конденсации:



но и частично останавливается на промежуточной стадии образования полиальдолей:



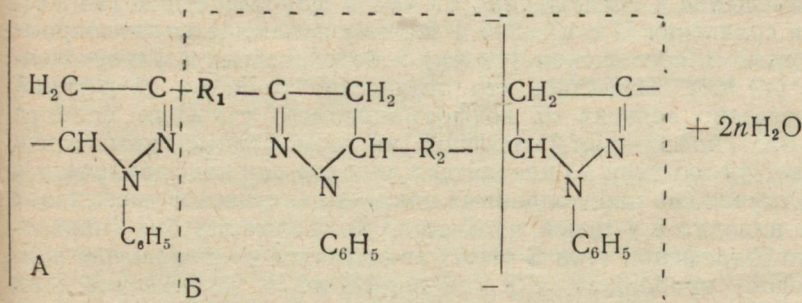
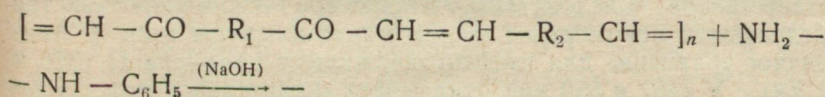
* В работе [4] приведено только поглощение в области 1800—600 см^{-1} .



Видоизменив метод поликонденсации исходных соединений и применив затем дегидратацию нагреванием в уксусном ангидриде нашего продукта и полученного согласно описанию в [4], мы синтезировали полихалкон [1]. Таким же путем, исходя из 2,5-диацетил- и 2,5-диформилтиофена, выделен не описанный в литературе соответствующий тиофеновый аналог [1].

При сравнении ИК-спектров полимера, полученного по [4], (рис. 1, а) и нашего полихалкона (рис. 1, б) видно, что второй не имеет полосы поглощения ν_{OH} ($3600-3200 \text{ см}^{-1}$). В области $1800-600 \text{ см}^{-1}$ кривые поглощения имеют сходный характер, однако хорошо видно возрастание интенсивности поглощения полос валентных колебаний карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}} 1692 \text{ см}^{-1}$), алифатической двойной связи ($\nu_{\text{C=C}} 1607 \text{ см}^{-1}$) и особенно полосы 992 см^{-1} -деформационные внеплоскостные колебания водородов транс-виниленовой группы (γ -транс CH=CH) на кривой а по сравнению с б. Таким образом, полученный нами полихалкон в отличие от описанного в [4] не содержит в полимерной цепи альдольных группировок, а является однородным продуктом кротоновой поликонденсации.

Синтезированные полихалкон и его тиофеновый аналог довольно легко вступают во взаимодействие с фенилгидразином и под влиянием щелочей образуют полипиразолины [2]:



где $\text{R}_1=\text{R}_2=1,4$ -фенилен (I) или $\text{R}_1=\text{R}_2=2,5$ -тиенилиден (II) [2].

На ИК-спектрограммах полипиразолинов I и II (рис. 2) имеются интенсивные полосы поглощения в области $1600, 1500 \text{ см}^{-1}$

и другие, характерные для Δ^2 -пиразолиновых циклов [7], отсутствует поглощение в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, характерное для соответствующих гидразонов (ν_{NH}), что в целом подтверждает их строение.

Из приведенной структурной формулы полипиразолинов можно выделить два типа изомерных мономерных звеньев макро-

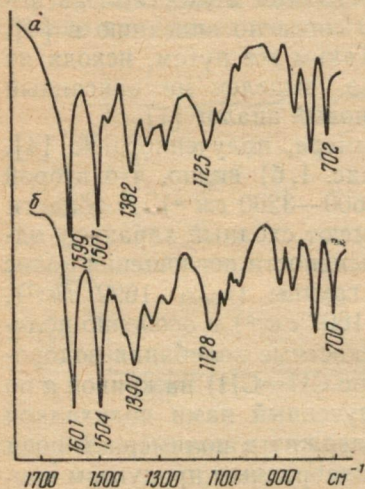


Рис. 2. ИК-спектры: а — поли-(Δ^2 -пиразолинилтиофен); б — поли-(Δ^2 -пиразолинилбензол).

молекул — А или В. Тип А содержит сопряженную систему, соединяющую два пиразолиновых цикла, аналогичную (когда $R_1 = R_2 = 1,4$ -фенилену) 1,4-бис(1,5-дифенил- Δ^2 -пиразолинил-3)бензолу (III) [8] или (в случае полимера II) 2,5-бис(1-фенил-5-тиенил- Δ^2 -пиразолинил-3) тиофену (V) [9]. Тип Б имеет два разобщенных хромофора аналогичных соответственно 1,4-бис(1,3-дифенил - Δ^2 -пиразолинил - 5)бензолу (IV) [8] или 2,5-бис(1-фенил-3-тиенил - Δ^2 - пиразолинил-5) тиофену (VI) [9]. Положение λ_{max} длинноволновых полос поглощения (408 нм) и флуоресценции (483/500 нм) поли(пиразолинилбензолов) (I) достаточно хорошо согласуется с таковыми для соеди-

нения III (416 и 485/499 нм соответственно). Следовательно в полимере I оптические свойства определяются мономерным звеном макромолекулы типа А. Аналогичное сравнение для тиофенсодержащего полимера II (376 и 514 нм) с V (457 и 550 нм) показывает значительное гипсохромное смещение в поглощении (81 нм) и флуоресценции (36 нм), а при сравнении II с VI (395 и 465 нм) наблюдается гипсохромный сдвиг в поглощении (19 нм) и батохромный в флуоресценции (49 нм). Известно, что оптические свойства соединений существенно зависят от конформационного строения молекул [9]. Бис(пиразолинил-3)тиофены (их хромофорные группировки соответствуют типу А) находятся в виде *син-син*-конформеров и в этом случае два пиразолиновых цикла и центральное тиофеновое ядро находятся в одной плоскости. Конформация бис (пиразолинил-5)тиофенов (тип Б имеет аналогичное расположение хромофоров) приближается к *син-син*-форме и нахождение этих трех вышеназванных гетероциклов в одной плоскости маловероятно из-за стерических затруднений. Несмотря на то, что тиофеновый цикл является еще лучшим проводником сопряжения, чем бензольный, в случае полимера с чередующимися тиофеновыми и пиразолиновыми циклами возникают большие стерические за-

труднения, определяемые конфигурацией фрагмента Б для передачи электронных взаимодействий. Следует отметить, что стоксовый сдвиг для полимера II (7140 см^{-1}) почти вдвое больше, чем у V (3700 см^{-1}) и VI (3770 см^{-1}).

Что касается квантовых выходов флуоресценции (для I=0,44; для II=0,32), то они значительно меньше по сравнению с 1,3,5-трифенил- Δ^2 -пиразолином.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений сканировались в таблетках из бромистого калия 2 мг на 200 мг на спектрофотометре UR-20. Электронные спектры полипиразолинов измерялись в диоксане на приборе СФ-4А. Спектры флуоресценции и квантовые выходы измерялись на установке, состоящей из монохроматора СФ-4 и фотоэлектрической приставки ФЭУ-37 с учетом поправки на спектральную чувствительность установки. Люминесценция возбуждалась лучами с λ 365 нм. Квантовые выходы определялись по методу [10] относительно 1,3,5-трифенил- Δ^2 -пиразолина, принятого за единицу измерения.

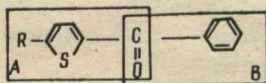
ЛИТЕРАТУРА

1. Цукерман С. В., Данильченко Э. В., Лаврушин В. Ф. Авт. свид. № 376402, 1971. «Бюл. изобрет.», 1973, № 17, 78 с.
2. Цукерман С. В., Данильченко Э. В., Лаврушин В. Ф. Авт. свид. № 362854, 1971. «Бюл. изобрет.», 1973, № 3, 53 с.
3. Синтез и электрофизические свойства полимеров, полученных поликонденсацией ацетона и 4,4'-диацетил-пара-терфенила с терефталдегидом. — Сообщения АН Груз. ССР, 1965, т. 39, с. 75—81. Авт.: Т. Н. Лебсадзе, Г. А. Накашидзе, И. А. Елигулашвили, М. В. Талаквдзе, Э. М. Зерагия.
4. Синтез и электрохимические свойства полихалкона, полученного поликонденсацией 4,4-диацетилбензола с терефталевым альдегидом. — Сообщения АН Груз. ССР, 1968, т. 52, с. 663—668. Авт.: Т. Н. Лебсадзе, Л. Т. Чхаидзе, Б. А. Табидзе, И. Я. Павленишвили, И. А. Елигулашвили.
5. Цукакура Хирокадзу, Курита Такадзи, Фуtaki Кисси. Фотопроводящие полимеры с пиразолиновым кольцом для электрофотографии. — «J. Soc. Scient. Photogr. Japan», 1966, т. 29, с. 182—188.
6. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Грибкова П. Н. Авт. свид. № 157102, 1962. Бюллетень изобретений, 1963, № 17, 65 с.
7. ИК-спектры Δ^2 -пиразолинов, содержащих гетероциклические радикалы. — «Журн. прикл. спектроскопии», 1968, т. 8, с. 453—457. Авт.: С. В. Цукерман, Е. Г. Буряковская, Ю. С. Розум, В. Ф. Лаврушин.
8. Спектры поглощения и флуоресценции 1,4-дипиразолинилбензолов. — «Оптика и спектроскопия», 1970, т. 28, с. 914—920. Авт.: С. В. Цукерман, В. П. Масленникова, В. Е. Бондаренко, В. Ф. Лаврушин.
9. Спектры поглощения и флуоресценции изомерных 2,5-дипиразолинилтиофенов. — «Журн. прикл. спектроскопии», 1969, т. 11, с. 529—533. Авт.: С. В. Цукерман, Лам Нгюк Тхиен, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин.
10. Черкасов А. С. Исследование абсорбции и люминесценции некоторых мезо-алкил- и мезоарилпроизводных антрацена. — «Журн. физ. химии», 1955, т. 29, с. 2209—2217.

Н. Ф. МЕДЧЕНКО, канд. хим. наук,
ВУ ЗУИ ДИНЬ,
Н. Д. ТРУСЕВИЧ, канд. хим. наук,
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

СИНТЕЗ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ТИЕНИЛФЕНИЛКЕТОНОВ

Ранее мы измерили электронные спектры поглощения 2-тиенилфенилкетон, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные заместители в фенильном ядре, а также исследовали основные свойства этих кетонов [1, 2]. Продолжая исследование физико-химических свойств и реакционной способности тиофеновых аналогов бензофенона, мы синтезировали кетоны следующего строения:



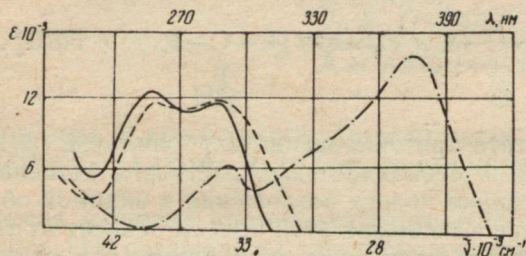
где R — заместители различной электронной природы (таблица).

Было проведено спектрофотометрическое исследование 5- R -тиенил-2-фенилкетон в различных растворителях. Спектраль-

№ п/п	Кетоны	λ_{max} , н.м./ε				λ_{max} , н.м.
		Октан		Спирт		93 %-ная H ₂ SO ₄
1	5-Метокси-тиенил-2-фе- нилкетон	248	9400	254	8400	400
		318	16800	329	16800	
2	5-Метил-тиенил-2-фе- нилкетон	230	11200	262	5000	390
		258	5210			
		292	11900			
3	5-Фенил-тиенил-2-фе- нилкетон	228	15000	230	15000	445
		330	6600	338	6500	
4	Тиенил-2-фенилкетон	254	126000	260	11600	376
		282	13300	290	13200	
5	5-Хлор-тиенил-2-фенил- кетон	230	9800	232	10000	390
		257	6000	264	5800	
		302	12100	306	12000	
6	5-Бром-тиенил-2-фенил- кетон	232	9900	232	10000	390
		258	5300	266	6000	
		302	12000	306	12100	
7	5-Нитро-тиенил-2-фе- нилкетон	—	—	—	—	395.

ные характеристики изучаемых кетонов приведены в таблице. На рисунке представлены кривые поглощения 2-тиенилфенилкетона в октане, этиловом спирте и концентрированной кислоте.

Спектры поглощения кетонов в октане характеризуются, как это видно на рисунке, двумя полосами поглощения π - π^* -перехода. Полоса поглощения n - π^* -перехода, характерная для карбо-



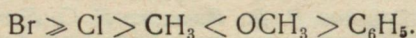
Электронные спектры поглощения 2-тиенилфенилкетона:

— в октане, --- в спирте, -.- в 98% -ной H_2SO_4 .

нильной группы, как правило, закрыта интенсивными полосами π - π^* -перехода и в спектрах не проявляется. По мнению Капера [3], полоса поглощения $\lambda_{\max} = 282 \text{ нм}$ в спектре 2-тиенилфенилкетона может быть отнесена к π - π^* -переходу, имеющему место в фрагменте А, а полоса $\lambda_{\max} = 254 \text{ нм}$ принадлежит поглощению арилкарбонильного фрагмента В, тиенильного и ароматического колец.

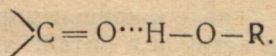
Введение заместителей в пятое положение тиофенового кольца приводит, как это видно из данных таблицы, к батохромному сдвигу обеих полос поглощения. Длинноволновая полоса поглощения претерпевает при этом большее смещение в сторону длинных волн. Данное обстоятельство позволяет отнести длинноволновую полосу поглощения к π - π^* -переходу, имеющему место в фрагменте А. Коротковолновая полоса поглощения может быть отнесена к π - π^* -переходу в фрагменте В [3].

Сравнив спектры поглощения замещенных бензофенонов и 5-*R*-тиенил-2-фенилкетонов, видим, что гетероциклические кетоны поглощают в более длинноволновой области, чем ароматические. Это свидетельствует о проявлении электронодонорного характера тиофенового кольца. Согласно таблице, величина «красного» смещения длинноволновой полосы поглощения кетонов в октане увеличивается в следующем ряду заместителей:

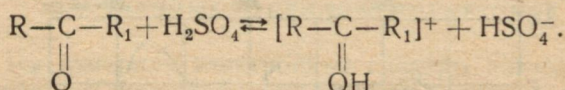


Замена инертного растворителя (октана) на гидроксилсодержащий (этиловый спирт), как и следовало ожидать, смещает обе полосы поглощения в длинноволновую область. Значит, молеку-

лы кетонов взаимодействуют с растворителем, в результате чего образуется слабая водородная связь



Исследуемые кетоны при взаимодействии с серной кислотой образуют органические соли из-за кислотно-основного равновесия:



В результате протонирования карбонильной группы в спектрах поглощения сернокислотных растворов кетонов появляется новая интенсивная полоса поглощения в видимой области спектра. Положение максимума этой полосы зависит от заместителей, вводимых в пятое положение тиофенового кольца, как видно из таблицы. Замена водорода заместителями различной электронной природы приводит во всех случаях к bathochromному сдвигу этой полосы. Полученные данные свидетельствуют о значительном сопряжении тиенильного радикала с положительно заряженным реакционным центром.

Экспериментальная часть.

Синтез 5-*R*-тиенил-2-фенилкетонов был осуществлен по реакции конденсации хлористого бензоила с соответствующими производными тиофена в присутствии хлорного олова.

Чтобы достичь максимальных выходов и получить чистые продукты, для каждого кетона подбирались определенные условия реакции. Замещенные в 5-положении тиофены мы синтезировали по известным методикам.

Кетон, содержащий нитрогруппу, мы получили конденсацией бензола с хлорангидридом 5-нитротиофенкарбоновой кислоты в присутствии AlCl_3 [4].

Синтезированные кетоны представляют собой белые кристаллические вещества с высокими температурами плавления.

Электронные спектры поглощения измерялись на спектрофотометре в растворах октана, этилового спирта и серной кислоты. Концентрация кетона $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-5}$ М. Растворы готовились непосредственно перед измерениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Педченко Н. Ф., Трусевич Н. Д., Пивненко Н. С., Лаврушин В. Ф. Исследование относительной основности монозамещенных фенилтиенилкетонов. — «Журн. орган. хим.», 1972, вып. 8, с. 1884—1887.
2. Педченко Н. Ф., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. Дослідження спектрофотометричними методами основних властивостей похідних фенітїєнілкетону. — «Доповіди АН УРСР, сер. Б», 1971, вип. 12, с. 1103—1105.

3. *Kaper L., Veeland J. U., Boer Th. J.* Electronic and NMR spectra of some thienylphenyl-ketones and thioketones. — «Spectrochim. Acta», 1967, A23, N 10, p. 2605—2608.
4. *Hartough H. D.* Thiophene and its Derivatives, New-York—London, Interscience publ., 1952. 533 p.

УДК 541.121;547.73;543.422,4

Б. КАНАТЭ,
Н. Д. ТРУСЕВИЧ, канд. хим. наук,
Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук,
В. М. НИКИТЧЕНКО, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ Н-КОМПЛЕКСОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНОВЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

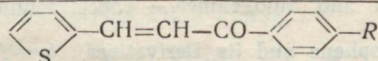
Продолжая изучение протонаакцепторных свойств 2-тиенил-фенилкетонов [1], содержащих электронодонорные и электроноакцепторные заместители в 4-положении бензольного кольца, мы исследовали основные свойства их винилогов. В настоящей работе * приведены результаты исследования реакции образования водородной связи методом ИК-спектроскопии, успешно применявшимся при изучении относительной основности α , β -ненасыщенных кетонов (халконов) и некоторых их гетероциклических аналогов [2].

В качестве меры силы оснований мы выбрали величины смещений частоты валентных колебаний гидроксильных групп фенола и пентахлорфенола в растворах четыреххлористого углерода, происходящие при образовании межмолекулярной водородной связи с замещенными тиофеновыми аналогами халкона. Кроме того, для характеристики прочности водородной связи мы рассчитали константы ассоциации (K_{acc}) и величины ΔZ в тех же системах.

В ИК-спектрах изученных фенолов при добавлении исследуемых кетонов наблюдается появление новой, широкой полосы поглощения (см. рисунок), смещенной в сторону низких частот по сравнению с частотой свободной гидроксильной группы фенола или гидроксильной группы пентахлорфенола, связанной внутримолекулярной водородной связью. При увеличении концентрации кетона в системе интенсивность высокочастотной полосы падает, а низкочастотной — растет, что обусловлено поглощением гидроксильных групп фенолов, связанных межмолекулярными водородными связями.

Все полученные нами величины смещений частоты валентных колебаний гидроксильных групп фенола и пентахлорфенола приведены в таблице. Здесь же приведены рассчитанные по [3] энергии водородных связей, которые находятся в пределах обычно наблюдаемых величин ΔH для слабых оснований.

* Работа выполнена под руководством проф. В. Ф. Лаврушина.



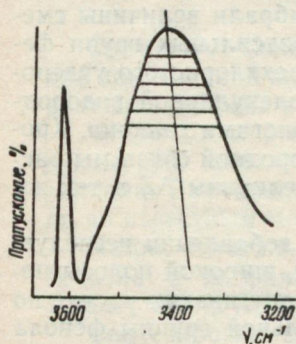
№ п.п.	R	$\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{O}}$ Ф см ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{O}}$ пхФ см ⁻¹	$-\Delta\text{H}$ Ф ккал/м	$-\Delta\text{H}$ пхФ ккал/м	K _{асс} Ф	$-\Delta Z$, ккал/м
1	2,4-(OCH ₃) ₂	244±2	357±2	3,9	5,7	23±1	2,0
2	-OCH ₃	232±1	324±1	3,7	5,2	17±1	1,7
3	CH ₃	222±2	303±2	3,6	4,8	15±1	1,6
4	-C ₆ H ₅	212±3	287±1	3,4	4,6	12±1	1,5
5	-H	210±1	284±2	3,4	4,5	15±1	1,5
6	-Cl	198±2	265±1	3,2	4,2	8±1	1,2
7	-NO ₂	164	200	2,6	3,2	4	0,9

$$\rho_{\Delta\Delta\nu}^{\text{Ф}} = -0,11 \pm 0,02 (r = 0,98)$$

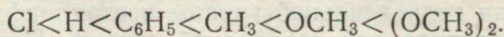
$$\rho_{\Delta\Delta\nu}^{\text{пхФ}} = -0,23 \pm 0,03 (r = 0,89)$$

$$\rho_{K_{\text{асс}}}^{\text{Ф}} = -0,55 \pm 0,07 (r = 0,99)$$

Как видно из таблицы, все тиюфеновые аналоги халкона образуют с более кислым растворителем — пентахлорфенолом Н-связи значительно прочнее, чем с фенолом ($\Delta\Delta\nu \sim 70-110 \text{ см}^{-1}$).



Влияние заместителей в бензольном ядре на протоноакцепторную способность исследуемых кетонов соответствует их электронной природе: электронодонорные заместители (-OCH₃-CH₃-C₆H₅) увеличивают $\Delta\nu_{\text{ОН}}$, а электроноакцепторные (-Cl) уменьшают $\Delta\nu_{\text{ОН}}$. Таким образом, прочность водородных связей растет в ряду заместителей:

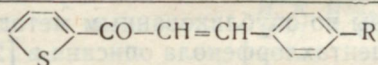


ИК-спектры раствора фенола (0,02 м/л) с добавкой кетона № 5 (0,01 м/л).

Удаление карбонильной группы от тиюфенового кольца приводит к росту величин $\Delta\nu_{\text{ОН}}$, что, вероятно, связано с нивелированием отрицательного индукционного эффекта 2-тиенильного цикла, а также создаваемых им пространственных препятствий образованию Н-комплексов.

В таблице приведены также величины констант образования ассоциатов, которые подтверждают сделанные выводы. Рассчитанные по уравнению $\Delta Z = -RT \ln K_{\text{асс}}$ изменения свободных энергий — отрицательны и находятся в пределах 1,2—2 ккал/м,

халкона с фенолом (ф) и пентахлорфенолом (пхф)



№ п/п	R	$\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{O}}$ ф см ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{O}}$ пхф см ⁻¹	$-\Delta H$ ф ккал/м	$-\Delta H$ пхф ккал/м	K_{acc} ф	$-\Delta Z$ ккал/м
8	2,4-(OCH ₃) ₂	236±2	332±1	3,8	5,3	18,6±0,5	1,7
9	-OCH ₃	220±1	307±2	3,5	4,9	15,7±0,2	1,6
10	-CH ₃	216±1	291±2	3,5	4,7	13,6±0,5	1,5
11	-C ₆ H ₅	203±1	284±2	3,2	4,5	11,5±0,1	1,4
12	-H	207±1	282±3	3,3	4,5	14±1	1,5
13	-Cl	202±1	267±2	3,2	4,3	11,8±0,4	1,4
14	-NO ₂	173	222	2,8	3,6	8,5	1,3

$$\rho_{\Delta\nu}^{\text{ф}} = -0,08 \pm 0,01 (r = 0,99)$$

$$\rho_{\Delta\nu}^{\text{пхф}} = -0,15 \pm 0,02 (r = 0,99)$$

$$\rho_{K_{\text{acc}}}^{\text{ф}} = -0,20 \pm 0,05 (r = 0,99)$$

т. е. еще раз подтверждают слабую основность исследуемых кетонов при реакции образования водородных связей с фенолами.

Нами был проведен корреляционный анализ полученных величин $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и K_{acc} с σ -константами заместителей по уравнениям:

$$Nhc \frac{\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{R}} - \Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{H}}}{2 \cdot 3RT} = \rho\sigma,$$

$$\lg \frac{K_{\text{acc}}^2}{K_{\text{acc}}^{\text{H}}} = \rho\sigma.$$

Как видно из таблицы, реакционные константы ρ — отрицательны, т. е. исследуемая нами реакция электрофильного характера. Абсолютная величина ρ уменьшается при удалении карбонильной группы от замещенного бензольного кольца, т. е. двойная связь несколько ослабляет влияние заместителя. Замена фенола на более кислый протонодонор приводит к росту величины ρ , так как, образуя более прочные водородные связи, пентахлорфенол в большей степени поляризует карбонильную группу, тем самым облегчая взаимодействие заместителя с реакционным центром. Аналогичные закономерности были отмечены ранее [4] при исследовании 4-, 4'-замещенных халконов. Проведенный корреляционный анализ позволил определить величины $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и K_{acc} для нитрозамещенных изомеров тиофеновых аналогов халкона, которые мы не смогли определить из-за нерастворимости этих кетонов в четыреххлористом углероде.

Экспериментальная часть. Все исследуемые вещества были получены и очищены по опубликованным методикам [5]. Очистка CCl_4 , фенола и пентахлорфенола описана в [2].

Измерения были проведены на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 с призмой LiF в термостатированных кюветах с окошками из LiF при толщине слоя 0,1 см (для разбавленных растворов 0,4 см). Условия записи: скорость сканирования 31 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$, скорость движения бумаги 6 $\text{мм}/\text{мин}$, усиление 1,8.

Измерения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ проводили при концентрации фенола 0,02 м/л пентахлорфенола — 0,03 м/л и концентрации кетона — 0,1 м/л (для слаборастворимых кетонов применяли насыщенные растворы). Самоассоциация фенола и пентахлорфенола при использованных концентрациях не наблюдается. Для компенсации в кювету сравнения помещали раствор кетона той же концентрации, что и в исследуемой системе. Величина $\nu_{\text{OH}}^{\text{max}}$ была определена по методу каннод [4] (см. рисунок).

Измерения $K_{\text{асс}}$ были проведены при концентрациях фенола 0,02 м/л и шести—семи концентрациях кетона в интервале 0,03—0,14 м/л.

$K_{\text{асс}}$ были рассчитаны по формуле $K_{\text{асс}} = \frac{(c_{\text{ф}}^0 - c_{\text{ф}})}{c_{\text{ф}}(c_{\text{к}}^0 - c_{\text{ф}}^0 + c_{\text{ф}})}$, где $c_{\text{ф}}^0$ и $c_{\text{к}}^0$ — начальные концентрации фенола и кетонов соответственно; $c_{\text{ф}}$ — равновесная концентрация фенола, определенная по формуле $c = \frac{D}{\epsilon l}$ (D — оптическая плотность в максимуме полосы поглощения фенола, не участвующего в образовании Н-комплекса, ϵ — коэффициент молярного поглощения, l — толщина поглощающего слоя). Все полученные данные подвергнуты статистической обработке с $\alpha = 0,95$.

ЛИТЕРАТУРА

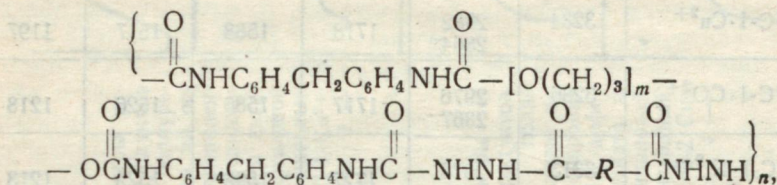
1. Исследование относительной основности монозамещенных фенилтиенилкетона, — «Журн. орган. химии», 1972, т. 8, вып. 9, с. 1884—1887. Авт.: Н. Ф. Педченко, Н. Д. Трусевич, Н. С. Пивненко, В. Ф. Лаврушин.
2. Сравнительная основность гетероциклических аналогов халкона. — «Химия гетероц. соед.», 1966, № 6, с. 868—872. Авт.: С. В. Цукерман, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин, Ю. К. Юрьев.
3. Соколов Н. Д. Некоторые аспекты теории водородной связи. — В сб.: Водородная связь. М., «Наука», 1964, с. 7—20.
4. Цукерман С. В., Суров Ю. Н., Лаврушин В. Ф. Исследование сравнительной основности халконов методом ИК-спектроскопии. — «Журн. общ. химии», 1967, т. 37, вып. 2, с. 364—367.
5. Синтез некоторых новых тиофеновых и фурановых аналогов халконов. — «Укр. хим. журн.», 1966, т. 32, вып. 11, с. 1194—1197. Авт.: С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, Б. И. Островская, В. Ф. Лаврушин.

Н. Ф. БАБЧЕНКО,
Л. А. ЛОМАКО, канд. хим. наук,
И. К. ИЩЕНКО, канд. хим. наук,
В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДОВ С АЦЕТАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Полиуретансемикарбази́ды содержат в своем составе уретановые и семикарбази́дные группировки, способные к образованию координационных связей с ионами металлов [1].

Для исследования мы брали полиуретансемикарбази́ды, полученные на основе полиоксипропиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразидов терефталевой и адипиновой кислот. Строение указанных соединений можно представить так:



где $R = (\text{C}_6\text{H}_4) -$ (ПУС-1), $-(\text{CH}_2)_4 -$ (ПУС-2).

Имеются данные о комплексах полииосемикарбази́дов с различными металло-ионами [2], однако сведения о комплексообразовании полиуретансемикарбази́дов отсутствуют. Ранее [3] с помощью электронных спектров поглощения мы обнаружили наличие взаимодействия ионов меди, взятых в виде ацетата меди в растворе диметилформамида с указанными полиуретансемикарбази́дами. В зависимости от условий образуются комплексные соединения в твердом состоянии или в растворе.

В настоящей работе приведены результаты измерений ИК-спектров соединений, выделенных в твердом состоянии при взаимодействии ацетатов металлов с полиуретансемикарбази́дами.

Полиуретансемикарбази́ды получали по методике, приведенной в [4]. Для приготовления растворов полимеров определенной концентрации был измерен молекулярный вес вискозиметрическим методом. Молекулярный вес ПУС-1 и ПУС-2 равен соответственно 30 000 и 10 000. Концентрацию растворов солей металлов определяли трилометрическим титрованием. Для получения продуктов взаимодействия полимеров с ацетатами меди, никеля и кобальта смешивали диметилформамидные растворы полимеров ($C_{\text{пус-1}} = C_{\text{пус-2}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моля в расчете на молекулярный вес полимера) и солей металлов ($C = 10^{-1}$ моля/литр) в объемных соотношениях 1:1 для ПУС-1

и 2:1 — для ПУС-2. Выпавшие осадки отмывали от исходных веществ диметилформамидом и водой и сушили при температуре 70°C. Съемка ИК-спектров проводилась на спектрофотометре ИКС-14А с призмами NaCl и LiF в виде таблеток с KBr, полученных по методике [5]. ИК-спектры ПУС-1 и ПУС-2 представлены на рис. 1 и 2. Основные частоты представлены в сводной таблице.

Максимумы основных частот поглощения ИК-спектров

Вещества	Частоты ν см^{-1}					
	ν_{NH}	ν_{CH}	$\nu_{\text{C=O}}$	β_{NH_2}	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
ПУС-1	3300	3005 2927 2874	1689	1644	1523	1215
ПУС-1·Cu ²⁺	3284	2982 2864	1718	1588	1517	1197
ПУС-1·CO ²⁺	3286	2976 2867	1717	1586	1526	1218
ПУС-1·Ni ²⁺	3313	2976 2893	1727	1595	1526	1213
ПУС-2	3294	2983 2905	1716	1668	1512	1223
ПУС-2·Cu ²⁺	3304	2984 2872	1724	1586	1512	1192
ПУС-2·CO ²⁺	3290	2993 2866	1720	1592	1508	1218
ПУС-2·Ni ²⁺	3304	2992 2870	1714	1590	1501	1210

В спектрах исходных полимеров имеются полосы поглощения, характерные для полиуретанов [6]: в области 3300 см^{-1} , связанные с валентными колебаниями группы N—H, в области 1690 см^{-1} с валентными колебаниями карбонильной группы. Интенсивная полоса с максимумом вблизи 1650 см^{-1} относится к деформационным колебаниям аминогруппы. В спектрах полимеров имеются и другие полосы, характерные для полиуретанов, например, при 1525 см^{-1} — валентные колебания связи C—N, при 1215 см^{-1} — валентные колебания C—O-групп и др.

Как видно из рисунков, спектры ПУС-1 и ПУС-2 практически не отличаются друг от друга. Не влияет на спектры поглощения и небольшая разница в величине молекулярного веса

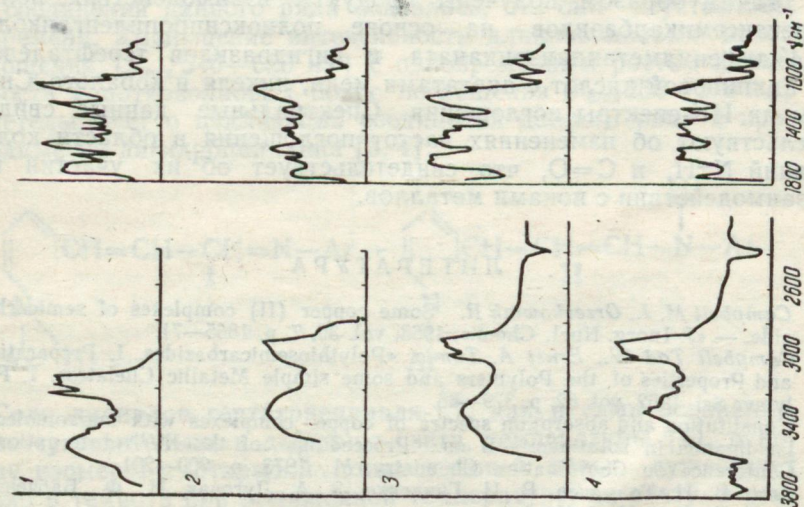


Рис. 1.

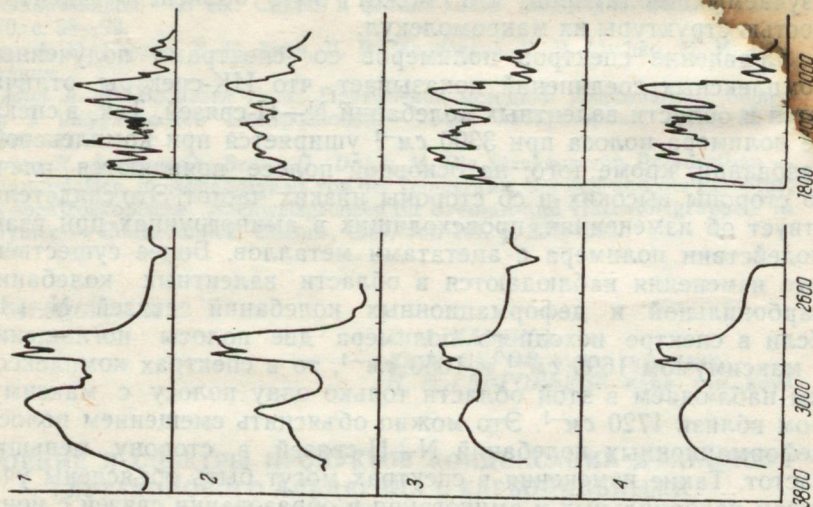


Рис. 2.

Рис. 1. ИК-спектры поглощения продуктов взаимодействия полиуретансемикарбазида на основе полиоксипропиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразиды терефталевой кислоты: 1 — исходный ПУС-1; 2 — ПУС-1·Cu²⁺; 3 — ПУС-1·Co²⁺; 4 — ПУС-1·Ni²⁺.

Рис. 2. ИК-спектры поглощения продуктов взаимодействия полиуретансемикарбазида на основе полиоксипропиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразиды адипиновой кислоты: 1 — исходный ПУС-2; 2 — ПУС-2·Cu; 3 — ПУС-2·Co; 4 — ПУС-2·Ni.

изучаемых полимеров, что может быть объяснено идентичностью структуры их макромолекул.

Сравнение спектров полимеров со спектрами полученных комплексных соединений показывает, что ИК-спектры отличаются в области валентных колебаний N—H-связей. Так, в спектре полимера полоса при 3300 см^{-1} уширяется при комплексообразовании, кроме того, на основной полосе появляются плечи со стороны высоких и со стороны низких частот. Это свидетельствует об изменениях, происходящих в аминогруппах при взаимодействии полимера с ацетатами металлов. Более существенные изменения наблюдаются в области валентных колебаний карбонильной и деформационных колебаний связей N—H. Если в спектре исходного полимера две полосы поглощения с максимумом 1690 см^{-1} и 1650 см^{-1} , то в спектрах комплексов мы наблюдаем в этой области только одну полосу с максимумом вблизи 1720 см^{-1} . Это можно объяснить смещением полосы деформационных колебаний N—H-связей в сторону меньших частот. Такие изменения в спектрах могут быть объяснены участием карбонильных и аминогрупп в образовании связей с ионами металлов. По всей вероятности, в образовании связей с металлами могут участвовать функциональные группы от разных молекул, что приводит к частичной сшивке полимера. Наличие межмолекулярных связей подтверждается, например, изменением растворимости. Так, исходные полимеры хорошо растворяются в диметилформамиде и пиридине, а продукты взаимодействия полимеров с ацетатами металлов только набухают в указанных растворителях. Спектры комплексов, полученных в аналогичных условиях для ПУС-2, не отличаются от спектров комплексов, образуемых ПУС-1.

Таким образом, получены продукты взаимодействия полиуретансемикарбазидов на основе полиоксипропиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразидов терефталевой и адипиновой кислот с ацетатами меди, никеля и кобальта. Сняты их ИК-спектры поглощения. Спектральные данные свидетельствуют об изменениях частот поглощения в области колебаний N—H, и C=O, что свидетельствует об их участии во взаимодействии с ионами металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Campbell M. J., Grzeskowiak R.* Some copper (II) complexes of semicarbazide. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1968, vol. 30, 7, p. 1865—71.
2. *Campbell Tod W., Ernst A. Tomic.* «Polythiosemicarbazides. I. Preparation and Properties of the Polymers and some simple Metallic Chelates». I. *Polymer Sci.* 1962, vol. 62, p. 379—86.
3. Constitution and absorption spectra of copper complexes with marromolecular ligands in solutions. — В кн.: *Proceedings of the XVth International Conference on Coordination Chemistry, M., 1973, p. 200—201.*
Авт.: В. Н. Толмачев, В. И. Гниденко, З. А. Луговая, Н. Ф. Бабченко, Л. А. Лемако, И. К. Ищенко.

4. Синтез и исследование эластичных полимочевинууретанов и полнуретан-семикарбазидов. — В сб.: Синтез и физико-химия полимеров. Вып. 7, Киев, 1970, с. 88—92.
Авт.: А. П. Греков, В. П. Ткач, В. В. Медведева, В. В. Мишко, Н. И. Щепеткина.
5. Болдин А. А., Васильев Р. Ф. Применение методики прессованных образцов в инфракрасной спектроскопии. — «Зав. лаборатория», 1961, № 7, с. 819—22.
6. Merten R., Lauerer D., Braun G., Dahm M. Die Struktur von Polyurethan — Schaumstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zeit und der Rezeptur; IR-spektroskopische Nachweisgrenzen für Urethan- und Harbstoffgruppen in Polymer. — «Makromolek. Chem.», 1967, vol. 101, p. 337—366.

УДК 547.52/68.541.621.2

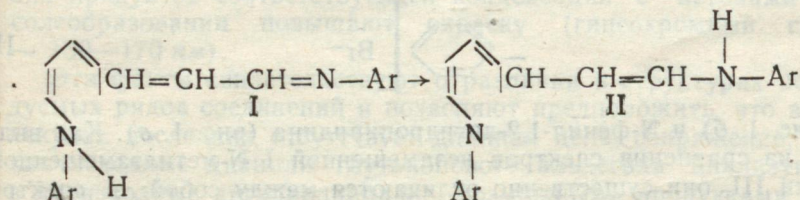
Л. А. ХАНИНА,
Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук,
Н. Е. ГРИГОРЬЕВА, канд. хим. наук

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ДИАНИЛОВ ГЛУТАКОНОВОГО АЛЬДЕГИДА С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Взаимодействие дианилов глутаконового альдегида с уксусным альдегидом приводит к образованию их высших винилогов — дианилов гептатриендиалей-1,7 [1].

По видоизмененной методике [2] мы получили ряд глубокоокрашенных бромистоводородных солей дианилов гептатриендиалей-1,7 с различными заместителями в ароматических кольцах, которые с триэтиламином образуют соответствующие основания — дианилы гептатриендиалей-1,7.

При исследовании УФ-спектров поглощения солей и оснований соединений данного ряда оказалось, что они неустойчивы во времени. Уменьшение интенсивности длинноволновых полос поглощения ($\lambda_{\max}$ 540—620 нм) с одновременным ростом интенсивности коротковолновых полос поглощения ($\lambda_{\max}$ 255—270 нм) свидетельствует о циклизации соединений данного ряда в производные 1,2-дигидропиридина [3, 4]:



Соли дианилов гептатриендиалей-1,7, как и сами основания, очень чувствительны к действию света, температуры [4], и поэтому изомер I с открытой полиметиновой цепью существует только в темноте при пониженной температуре; на свету в рас-

творях при прессовании в таблетки КВг превращается в форму II.

Циклизация солей дианилов гептатриендиала-1,7 подтверждается исследованием ИК-спектров поглощения. На рис. 1 приведены спектры незамещенного гидробромида гептатриендиала-

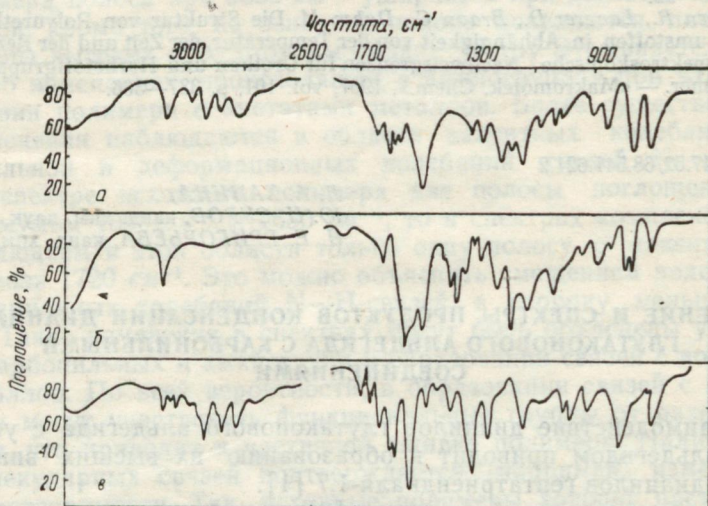
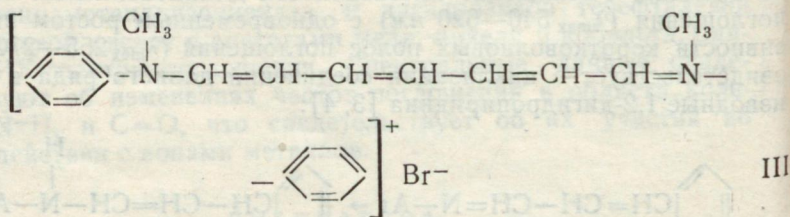


Рис. 1. ИК-спектры поглощения: а — бромида незамещенного дианила гептатриендиала — 1,7; б — бромида *N*-диметилзамещенного дианила гептатриендиала — 1,7; в — *N*-фенил-1,2-дигидропиридина.

1,7 I (рис. 1, а), *N*-метилзамещенной соли III, у которой циклизация невозможна



(рис. 1, б) и *N*-фенил-1,2-дигидропиридина (рис. 1, в). Как видно из сравнения спектров незамещенной I *N*-метилзамещенной соли III, они существенно отличаются между собой: в спектре соединения I сильно понижена интенсивность полос поглощения характеристических частот группы C=N, сопряженной с полиметиновой цепью (1500—1640 см^{-1}). Характер спектра соли I ближе к спектру циклического продукта: *N*-фенил-1,4-дигидропиридина [5], особенно в интервале 1490—1700 см^{-1} (рис. 1, в).

В высокочастотной области ИК-спектра соли I и N-фенил-1,2-дигидропиридина имеют полосы характеристических частот валентных колебаний C—H насыщенных групп; соответствующие полосы в спектре метилзамещенной соли III отсутствуют, поглощение при 2800 см^{-1} обусловлено N-метильными группами.

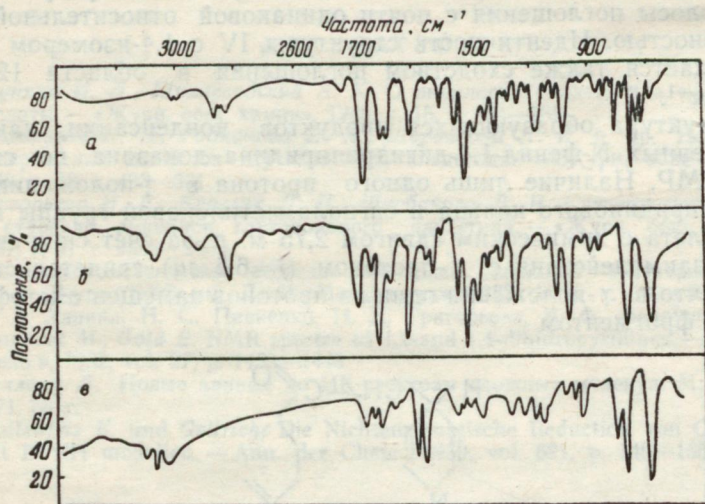


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: а — 4-(*n*-бромацетофенонил)-N-фенил-1,4-дигидропиридин; б — N-фенил-1,4-дигидропиридин; в — хлорфенилат пиридина.

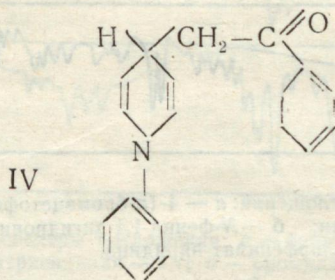
При взаимодействии дианилов глутаконового альдегида с ацетофеноном и его замещенными в тех же условиях [2] продукты реакции выделяются в виде кристаллических оснований. Исследование УФ-спектров поглощения оснований данного ряда показало, что в отличие от дианилов гептатриендиала-1,7, они не изменяются во времени, и спектры их солей различны. При переходе от дианилов гептатриендиала-1,7, к их солям наблюдается bathochromный сдвиг ($\sim 150\text{ нм}$), напротив, основания продуктов соответствующей конденсации с кетонами при солеобразовании повышают окраску (hypsochromный сдвиг $\sim 150\text{—}170\text{ нм}$).

Эти факты свидетельствуют о различии в структурах исследуемых рядов соединений и позволяют предположить, что в молекулах последних отсутствует длинная цепь сопряжения. Так как исходные дианилы глутаконового альдегида циклизуются в производные дигидропиридина, возможными продуктами конденсации их с кетонами могли быть также замещенные дигидропиридины.

Сравнение ИК-спектров продукта конденсации незамещенного дианила глутаконового альдегида с *n*-бромацетофеноном IV (рис. 2, а) со спектрами изомерных N-фенил-1,2- (рис. 1, в)

и 1,4-дигидропиридинов (рис. 2, б), синтезированных в качестве модельных соединений [5], указывает на определенную идентичность в строении соединения IV с изомером 1,4-. Так, в спектре N-фенил-1,4-дигидропиридина, как и в спектре IV в области валентных колебаний кратных C=C и C=N-связей присутствуют три полосы поглощения с почти одинаковой относительной интенсивностью. Идентичность структуры IV с 1,4-изомером подтверждается также сходством поглощения в области 1270—1350 см^{-1} .

Структура образующихся продуктов конденсации, как γ -замещенных N-фенил-1,4-дигидропиридина доказана по спектрам ПМР. Наличие лишь одного протона в γ -положении дигидропиридинового кольца и сигнала метиленовой группы в виде дублета с химическим сдвигом 2,75 м. д. за счет спин-спинового взаимодействия с γ -протоном ($j=6,5$ гц) свидетельствует о том, что в γ -положении один из протонов замещен ацетофеноновым фрагментом



При солеобразовании дианилов гептатриендиала-1,7 происходит присоединение протона к одному из атомов азота, о чем свидетельствует измерение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний N—H-групп. В случае же продуктов конденсации дианилов глутаконового альдегида с кетонами указанное поглощение в области N—H-групп отсутствует (рис. 2, а). Солеобразование сопровождается резким изменением поглощения в области 1600—1700 см^{-1} . Вместо одиночной полосы 1670—1680 см^{-1} в спектрах кетонов (рис. 2, а), обусловленной суммарным поглощением дигидропиридинового цикла и карбонильной группы, в спектре солей появляется дублет 1680—1690 см^{-1} и 1640—1650 см^{-1} (рис. 2, в).

Так как для 1,4-дигидропроизводных пиридина характерна гидридная подвижность протона в γ -положении гетероциклического кольца [7], то солеобразование их обусловлено отрывом гидрид-иона.

Что же касается полосы поглощения карбонильной группы (1670—1680 см^{-1}), то ее высокочастотный сдвиг в спектре соли (IV) обусловлен электроакцепторным влиянием заряженного пиридинового кольца.

Таким образом, обнаружены различия в механизме конденсации дианилов глутаконового альдегида с альдегидами и кетонами. На основании спектроскопических исследований установлено строение продуктов конденсации и их солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кнунянц И. Л., Шиллегодский А. К. О винилогах диальдегида малоновой кислоты. — «Журн. общ. химии», 1948, т. 18, с. 184—189.
2. Григорьева Н. Е., Родионова Л. А., Щербакова Л. И. и др. Некоторые превращения дианилов глутаконового альдегида. — «Журн. общ. химии», 1962, т. 32, с. 493—501.
3. Григорьева Н. Е., Кругляк Л. П., Щербакова Л. И. Спектры поглощения и строение дианилов глутаконового альдегида. — «Журн. общ. химии», 1961, т. 31, с. 2599—2604.
4. Спектрофотометрическое исследование солей дианилов гептатриендиаль-1,7. — «Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева», 1972, № 5, с. 590—593. Авт.: Л. А. Ханина, Н. С. Пивненко, Н. Е. Григорьева, В. Ф. Лаврушин.
5. Sounders M., Gold E. NMR spectra of 1,2-and 1,4-dihidropyridines. — «J. Org. Chem.», 1962, vol. 27, p. 1439—1448.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., «Мир», 1971. 58 с.
7. Wallenfels K. und Gellrich. Die Nichtenzymatische Reduction von Chincnen mit DPNH modellen. — Ann. der Chem., 1959, vol. 621, p. 149—165.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Шихова Т. М., Александров В. В. Температурная зависимость стандартных э. д. с. цепи $\text{Na} \text{NaJ} \text{AgJ}, \text{Ag}$ и сольватация ионов NaJ в <i>n</i> -амиловом спирте и смеси <i>n</i> -амилового спирта с водой	3
Александров В. В., Зудочкина А. И. Исследование диссоциации салициловой кислоты в диметилсульфоксиде	7
Александров В. В., Сивцова А. В. Кислотно-основные равновесия в растворах хлористого водорода и диметиламиноазобензола в ацетоне и некоторых ацетон-водных смесях	9
Хименко М. Т., Данг Вьет Хунг. Концентрационная зависимость рефракции некоторых карбоновых кислот в разбавленных водных растворах	12
Хименко М. Т. Поляризуемость аниона и сила кислоты	15
Керн А. П., Иванова Е. Ф. Кажущиеся молярные объемы <i>n</i> -толуолсульфокислоты в системе вода—этанол при 25°C	16
Вьюнник И. Н., Данильченко А. Г. Исследование электропроводности хлористого лития в смесях метилового и децилового спиртов при 25°C	20
Попов А. В., Сергеева И. А., Волкова Н. Д. Исследование свойств растворов некоторых электролитов в изодиэлектрических растворителях	22
Сергеева И. А., Шкодин А. М. Расчет энтальпий химической гидратации ионов	25
Левицкая Н. К., Ткаченко Л. И., Шкодин А. М. Влияние природы компонентов смешанного растворителя на электролитическую диссоциацию иодида цезия	28
Левицкая Н. К., Ткаченко Л. И., Шкодин А. М. Исследование аномальной электропроводности растворов йодистого тетрабутиламмония в изодиэлектрических смесях неводных растворителей	30
Подольнюк В. А., Михайлова Е. Н. Кондуктометрия электролитов в бинарных жидких системах как метод физико-химического анализа	31
Николайчук А. Г. К вопросу об обработке кондуктометрических данных на ЭВМ	33
Колесников В. Н., Корниенко В. П., Юрченко А. И. Физико-химическое исследование систем $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{—CdCO}_3$, $\text{Ag}_2\text{O—Cd(OH)}_2$ и продуктов их термолитиза — порошков серебра и окиси кадмия	35
Колесников В. Н., Баумер В. Н. Кристаллическая структура оксалата серебра	38
Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Платонова Л. М. Влияние NO_3^- -ионов на электроосаждение меди	41
Грицан Д. Н., Пенцова Г. В. Исследование механизма влияния дибутилнафталинсульфоната натрия на электроосаждение свинца	46
Калугин В. Д., Касатонova Р. Е. Электролитическая ячейка для проведения поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде	55
Грицан Д. Н., Ларин В. И., Фалько И. И., Шatroвский Г. Л. Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. XII	58
Азальцов А. М., Данг Вьет Хунг. О влиянии степени измельчения силиката натрия на скорость его растворения в воде	63
Комарь Н. П., Мельник В. В., Семенов В. И., Дегтярева А. А. Влияние хлоридов натрия и калия на растворимость фенилуксусной кислоты и коэффициенты активности ее молекул	66
Мельник В. В., Комарь Н. П., Буй Тхи Тьем. Исследование протонизации пимелин-иона в солевых растворах NaCl	68
Комарь Н. П., Егорова С. И. Определение коэффициентов активности молекул 4-аминопиридина	71
Нгуен Ван Бао, Бугаевский А. А. К расчету равновесного состава газовых смесей при постоянном давлении	75
Бугаевский А. А. О выборе пути исследования влияния фона инертных солей на коэффициенты активности реагентов в растворах	79

Адамович Л. П., Олейник А. А. Спектрофотометрическое определение никеля в алюминиевых сплавах	82
Гершунс А. Л., Пустовар П. Я., Ткаченко В. П. л-электронное строение некоторых производных 2,2'-дихинолила	84
Адамович Л. П., Олейник А. А., Фан Тхи Нга, Гершунс А. Л. Исследование взаимодействия кобальто-ионов с некоторыми производными 4-(2-тиазолилazo)-резорцина	87
Гершунс А. Л., Адамович Л. П., Скоробогатов В. М. Экстракция ионных ассоциатов $Cu(I)$ -комплекса 2,2'-дихинолила с красителями сульфоталейнового ряда	89
Перьков И. Г., Часовская Л. В. Визуальное фотометрическое определение железа в силимине с ксиленоловым оранжевым	94
Перьков И. Г., Чапланов П. Е., Нгуен Тхай. Об отклонениях от закона Бера в водно-солевых растворах динитрофенолов	97
Трусевич Н. Д., Толмачев В. Н., Лаврушин В. Ф. Спектрофотометрическое исследование основных свойств некоторых замещенных халкона в системе $CH_3COOH - H_2SO_4$	98
Верховод В. М., Лаврушина О. В., Лаврушин В. Ф. Сравнительное исследование нитрометоксипроизводных дифенилпентадиенонов и гепта-триенона	101
Данильченко Э. В., Цукерман С. В. Получение и некоторые свойства полихалконов и образующихся из них поли-(Δ^2 -пиразолиниларенов)	105
Педченко Н. Ф., Ву Зуй Динь, Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. Синтез и спектрофотометрическое исследование замещенных 2-тиенилфенилкетонов	110
Канатэ Б., Трусевич Н. Д., Суков Ю. Н., Никитченко В. М. Исследование Н-комплексов замещенных тиофеновых аналогов халкона методом ИК-спектроскопии	113
Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А., Ищенко И. К., Толмачев В. Н. Инфракрасные спектры поглощения продуктов взаимодействия некоторых полиуретансемикарбазидов с ацетатами переходных металлов	117
Ханина Л. А., Суков Ю. Н., Григорьева Н. Е. Строение и спектры продуктов конденсации дианилов глутаконового альдегида с карбонильными соединениями	121

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 127

Химия

Выпуск 6

Редактор Л. Ф. Кизилова
Технический редактор Г. П. Александрова
Корректор Т. А. Жигальцова

Сдано в набор 24/XII 1974 г. Подписано в печать 6/VIII 1975 г.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 3. Усл.-печ. л. 8,5.
Уч.-изд. л. 9,3. Тираж 1000. Заказ 2459. БЦ 50294. Цена 62 коп.

Издательство издательского объединения «Вища школа»
при Харьковском государственном университете.
310003, Харьков, 3, Университетская, 16.

Харьковская городская типография № 16 Областного управления по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Харьков-3, Университетская, 16.

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.13

- Температурная зависимость стандартных э. д. с. цепи $\text{Na}|\text{NaJ}|\text{AgJ}$, Ag и сольватация ионов NaJ в *n*-амиловом спирте и смеси *n*-амилового спирта с водой. Шихова Т. М., Александров В. В. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 3—7.

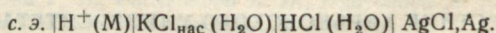
Определены стандартные э. д. с. цепи $\text{Na}|\text{NaJ}|\text{AgJ}$, Ag в *n*-амиловом спирте в интервале температур 20—80°C и в смеси *n*-амилового спирта с водой (молярная доля спирта составляет 19%) в интервале температур 20—60°C. На основании данных о температурной зависимости стандартных э. д. с. рассчитаны термодинамические характеристики сольватации (ΔG_c^0 , ΔH_c^0 , ΔS_c^0) ионов NaJ. Зависимости $E_{oi} = f(t)$ и $\Delta G_c^0 = f(t)$ представлены в виде полиномов.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. 6.

УДК 541.13

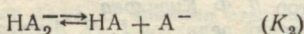
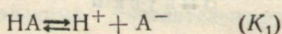
- Исследование диссоциации салициловой кислоты в диметилсульфоксиде. Александров В. В., Зудочкина А. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 7—9.

Изучена диссоциация салициловой кислоты в диметилсульфоксиде методом э. д. с. в цепи переносом



При определении величин pH салициловокислых растворов использовались стандартные буферные растворы, описанные в литературе и установленные нами.

В изучаемых растворах предполагалось наличие двух основных равновесий:



Рассчитывая совокупно pK_1 и pK_2 по уравнению

$$\frac{m_{\text{H}^+}^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}} = K_1 + \frac{K_1}{K_2} \frac{(m_0 - 2m_{\text{H}^+})^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}}.$$

Таким образом, значения равновесных концентраций $[\text{A}^-]$ и $[\text{HA}_2^-]$ при общей концентрации кислоты в интервале $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ *м* соизмеримы.

Табл. 1. Библиогр. 8.

УДК 541.8; 541.13.

Кисотно-основные равновесия в растворах хлористого водорода и диметиламиноазобензола в ацетоне и некоторых ацетон-водных смесях. Александров В. В., Сивцова А. В. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 9—12.

Индикаторным безбуферным методом определены константы диссоциации хлористого водорода и диметиламиноазобензола в ацетоне и ацетон-водных смесях: весовая доля ацетона 90%, 99%.

При учете двух равновесий



получены константы $pK_{\text{HCl}} = 3,2$; $pK_{\text{In}} = 3,4$ в ацетоне; $pK_{\text{HCl}} = 2,7$; $pK_{\text{In}} = 2,9$ в 99% смеси; $pK_{\text{HCl}} = 2,58$; $pK_{\text{In}} = 2,1$ в 90% смеси.

Значения полученных констант сопоставлены с литературными данными из электрометрических определений.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. 7.

УДК 539.171

✓ **Концентрационная зависимость рефракции некоторых карбоновых кислот в разбавленных водных растворах.** Хименко М. Т., Данг Вьет Хунг. «Вестник Харьковского университета, Химия», вып. 6, 1975, с. 12—15.

Измерены показатели преломления и плотности водных растворов муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валерьяновой кислот. Рефракция кислот в исследованной области концентраций является линейной функцией молярности.

Табл. 1. Библиогр. 8.

УДК 539.171

✓ **Поляризуемость аниона и сила кислоты.** Хименко М. Т. «Вестник Харьковского университета, Химия», вып. 6, 1975, с. 15—16.

Измерены плотности и показатели преломления водных растворов ацетата, моно-, ди-, трихлорацетатов натрия. По методу Беттхера рассчитаны поляризуемости соответствующих анионов. Проведена корреляция поляризуемости с pK кислот и константами Тафта.

Табл. 1. Библиогр. 7.

УДК 539.171

Кажущиеся молярные объемы *n*-толуолсульфокислоты в системе вода—этанол при 25°С. Керн А. П., Иванова Е. Ф. «Вестник Харьковского университета, Химия», вып. 6, 1975, с. 16—19.

Сообщаются данные о кажущихся молярных объемах *n*-толуолсульфокислоты по всему составу вода—этанол. Кажущийся объем исследованной кислоты в этаноле меньше, чем в воде. При переходе от воды к этанолу значительные изменения кажущихся молярных объемов наблюдаются в областях 10—20 и 74—87 мол.% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Вероятно, это связано со структурой растворителей в указанных областях и с различным качественным и количественным составом сольвата.

Табл. 3. Библиогр. 4.

УДК 541.8

Исследование электропроводности хлористого лития в смесях метилового и децилового спиртов при 25°С. Вьюнник И. Н., Данильченко А. Г. «Вестник Харьковского университета, Химия», вып. 6, 1975, с. 20—21.

Исследована электропроводность хлористого лития в десяти смесях метилового и децилового спиртов при 25°С. Определены величины предельных электропроводностей и констант диссоциации хлористого лития в указанных смесях и установлен характер зависимости произведения $\lambda_0\eta_0$ и ρK от обратной величины диэлектрической проницаемости.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 6.

УДК 541.135

Исследование свойств растворов некоторых электролитов в изодиелектрических растворителях. Попов А. В., Сергеева И. А., Волкова Н. Д. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 22—24.

Рассмотрены методы расчета констант диссоциации и предельных эквивалентных электропроводностей на основе кондуктометрических данных по Фуоссу-Краусу, Шидловскому и Фуоссу-Онзагера, чтобы определить преимущество одного из указанных методов расчета в неводных средах. Сопоставлено большое количество расчетных величин, полученных этими методами.

Табл. 5. Библиогр. 2.

УДК 541.13;541.8

Расчет энтальпий химической гидратации ионов. Сергеева И. А., Шкодин А. М. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 25—28.

В работе предложен метод расчета теплот (энтальпий) гидратации ионов. Для суммарной величины $\Delta H_s^\pm$ приводится уравнение

$$\Delta H_s^\pm = (\Delta H_{\text{газ}}^+ + |\Delta H_{\text{газ}}^-|) - 2\Delta H_{\text{исп.}}$$

где $\Delta H_{\text{газ}}^+$ и $\Delta H_{\text{газ}}^-$ — теплоты образования ионов из простых веществ в газовой фазе; $\Delta H_{\text{исп}}$ — теплота испарения воды. В результате рассчитанные и экспериментальные суммарные теплоты гидратации ионов хорошо совпадают.

Табл. 2. Библиогр. 6.

УДК 541.13

• **Влияние природы компонентов смешанного растворителя на электролитическую диссоциацию иодида цезия.** Левицкая Н. К., Ткаченко Л. И., Шкодин А. М. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 28—29.

Измерены электропроводности растворов CsI в изодиелектрических смесях диметилформамид-четырёххлористый углерод и метанол-четырёххлористый углерод. Рассчитаны константы диссоциации и предельные эквивалентные электропроводности CsI. Показано, что в исследованных бинарных системах диссоциация CsI не зависит от природы неполярного компонента смеси.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 3.

УДК 541.13

Исследование аномальной электропроводности растворов йодистого тетрабутиламмония в изодиелектрических смесях неводных растворителей. Левицкая Н. К., Ткаченко Л. И., Шкодин А. М. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 30—31.

Проведено измерение электропроводности $(C_4H_9)_4NI$ в изодиелектрических смесях этанола с диоксаном и этанола с четырёххлористым углеродом. Для обеих систем наблюдается минимум электропроводности, который в изодиелектрических смесях соблюдается практически при одинаковых концентрациях и не зависит от природы неполярного компонента смесей.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 3.

Кондуктометрия электролитов в бинарных жидких системах как метод физико-химического анализа. Подолянюк В. А., Михайлова Е. Н. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 31—33.

Исследована электропроводность NaClO_4 , LiClO_4 , NaJ , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NJ}$ в бинарной системе нитрометан-этилацетат. Определены предельные эквивалентные электропроводности (λ_0), константы диссоциации (pK), стоксовские радиусы ($R_{\pm}$) указанных электролитов. Зависимость $\lg \lambda_0$, pK , $R_{\pm}$ от состава бинарного растворителя нелинейна и отклонение от линейности наблюдается в тех же областях состава, где образуются ассоциаты между нитрометаном и этилацетатом.

Ил. 2. Библиогр. 1.

К вопросу об обработке кондуктометрических данных на ЭВМ. Николайчук А. Г. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 33—35.

Кратко описаны особенности двух программ для обработки кондуктометрических данных по методам Краус-Брея, Фуосса-Крауса и Шидловского, а также по уравнениям Фуосса-Онзагера.

Табл. 2. Библиогр. 4.

Физико-химическое исследование систем $\text{AgCO}_3\text{—CdCO}_3$, $\text{Ag}_2\text{O—Cd(OH)}_2$ и продуктов их термоллиза — порошков серебра и окиси кадмия. Колесников В. Н., Корниенко В. П., Юрченко А. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 35—38.

Изложены результаты термографического, рентгенографического и электрономикроскопического исследования растворимости в продуктах совместного осаждения катионов серебра и кадмия гидрокарбонатом или гидроокисью натрия.

Ил. 3. Библиогр. 2.

Кристаллическая структура оксалата серебра. Колесников В. Н., Баумер В. Н. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 38—41.

Структура оксалата серебра с параметрами ячейки $a=3,48 \text{ \AA}$, $b=9,58 \text{ \AA}$, $c=6,22 \text{ \AA}$, $\gamma=76^\circ 38'$ и пространственной группой $P2_1/b$ определена по проекциям функции Патерсона и уточнена МНК по трехмерному набору рентгеновских отражений в изотропном приближении. Подтверждено плоское строение оксалат-иона в структуре $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Найдено, что слои в структуре состоят из цепочек, параллельных $[101]$ и $[\bar{1}01]$. Сделано предположение об образовании двумерных зародышей серебра в плоскостях (040) и $(\bar{0}40)$ при термическом разложении кристалла соли.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 4.

Влияние NO_3^- ионов на электроосаждение меди. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Платонова Л. М. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 41—46.

Изучено влияние кислотности исходных растворов, концентрации NO_3^- ионов и соли меди, природы и концентрации поверхностно-активных веществ, также плотности тока на выход меди по току, изменение pH в процессе электролиза и характер электролитических осадков меди при электроосаждении ее из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{CuSO}_4 + \text{KNO}_3$.

Установлено, что в этих электролитах наблюдается параллельное катодное восстановление Cu^{2+} и NO_3^- -ионов. Приводятся результаты, характеризующие влияние указанных выше факторов на соотношение скоростей этих реакций.

Ил. 3. Библиогр. 4.

УДК 541.13

Исследование механизма влияния дибутилнафталинсульфоната натрия на электроосаждение свинца. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 46—55.

Методом физико-химического анализа изучена система $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$. Исследовались растворимость, оптическая плотность, равновесные потенциалы и другие свойства. Установлено химическое взаимодействие между дибутилнафталинсульфонат-ионом и ионами свинца с образованием комплексов. Полученные данные положены в основу трактовки механизма влияния дибутилнафталинсульфоната натрия на электроосаждение свинца. Высказывается предположение, согласно которому важным условием получения плотных мелко кристаллических слоев свинца является бесперебойная доставка металлоионов в зону электродной реакции, равномерное распределение электрохимически активных комплексов свинца на поверхности катода.

Табл. 5. Ил. 4. Библиогр. 5.

УДК 541.135

Электролитическая ячейка для проведения поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде. Калугин В. Д., Касатонova Р. Е. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 55—58.

Описана конструкция электролитической ячейки и последовательность рабочих операций для проведения поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде.

Ил. 1. Библиогр. 3.

УДК 541

Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. XII. Грицан Д. Н., Ларин В. И., Фалько И. И., Шатровский Г. Л. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 58—63.

Получены асимптотики решения дифференциального уравнения теплопроводности для изменения температуры электролита в процессе электролиза. Выведены расчетные формулы, связывающие локальные температурные скачки с величиной тепловых эффектов электродных реакций. Приведен пример практического использования установленных соотношений.

Ил. 1. Библиогр. 2.

УДК 541.

О влиянии степени измельчения силиката натрия на скорость его растворения в воде. Агальцов А. М., Данг Вьет Хунг. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 63—66.

Изучена кинетика растворения молотого силиката натрия различной дисперсности от 0 до 250 мк в воде при 20°С на основании измерения зависимости рН образующегося раствора от времени. Установлено, что размеры частиц силиката натрия, добавляемого в препарат хомецина, не должны превышать 50 мк.

Табл. 1. Ил. 2.

УДК 543.70

Влияние хлоридов натрия и калия на растворимость фенилуксусной кислоты и коэффициенты активности ее молекул. Комарь Н. П., Мельник В. В., Семенцова В. И., Дегтярева А. А. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 66—68.

При $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ изучена растворимость фенилуксусной кислоты в чистой воде и растворах хлоридов натрия и калия при различных ионных силах ($0,1 \leq I \leq 3,0$). На основе данных о растворимости и измеренных значений активностей ионов водорода были рассчитаны коэффициенты активности молекул фенилуксусной кислоты.

Табл. 1. Библиогр. 7.

УДК 541.13

Исследование протонизации пимелинат-иона в солевых растворах NaCl. Мельник В. В., Комарь Н. П., Буй Тхи Тьем. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 68—71.

Методом Н. П. Комаря при различных ионных силах ($0,1—3,0$) через $0,1$ ионной силы изучена протонизация пимелинат-иона на фоне NaCl при $25, 1^\circ \text{C}$. Получены с надежностью $\alpha=0,95$ константы протонизации, а также коэффициенты активности молекул, анионов и гидроанионов. Приведены интерполяционные формулы для расчета определяемых величин.

Библиогр. 4.

УДК 541.123.22

Определение коэффициентов активности молекул 4-аминопиридина. Комарь Н. П., Егорова С. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 71—75.

Исследовались распределение 4-аминопиридина (А) между двумя несмешивающимися фазами с целью получения коэффициентов активности молекул А, а также системы (А— H_2O —ХУ) — циклогексан, (А— H_2O —ХУ) — четыреххлористый углерод в интервале ионных сил $0,05—3,00$ м/л, которые создавались фоновыми солями ХУ (NaCl, KCl).

Из данных по распределению рассчитаны константы распределения и коэффициенты активности молекул (φ_A).

Выбран полином, выражающий зависимость $\lg(\varphi_A^{\lambda-t}) - T$ и $\lg \varphi_A - T$, получены параметры полинома.

Табл. Библиогр. 5.

УДК 541.121 : 518

К расчету равновесного состава газовых смесей при постоянном давлении. Нгуен Ван Бао, Бугаевский А. А. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 75—78.

В методе Крюиса для расчета равновесного состава газовых систем предлагается ввести фиктивную частицу, соответствующую общему числу молей газов, после чего облегчается расчет равновесного состава смеси при постоянном давлении. Метод можно применять также для расчета равновесий с участием гомогенных твердых растворов.

Библиогр. 7.

УДК 541.121

О выборе пути исследования влияния фона инертных солей на коэффициенты активности реагентов в растворах. Бугаевский А. А. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 79—82.

Обсуждены принципы исследования влияния фона инертных солей на коэффициенты активности реагентов. Показана роль понятия о базисе, применявшегося до сих пор лишь в задачах по расчету равновесного состава, для выбора количества и вида частиц, активность которых следует измерять при подобных исследованиях.

Библиогр. 15.

УДК 543.70

Спектрофотометрическое определение никеля в алюминиевых сплавах. Адамович Л. П., Олейник А. А. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 82—84.

Предложена методика фотометрического определения никеля в алюминиевых сплавах с помощью реагента 4-(5-сульфо-2-тиаололилазо)-2-нитрорезорцина. Метод по точности не уступает весовому — диметилглиоксиматному, а по простоте работы и скорости исполнения превосходит последний.

Табл. 1. Библиогр. 2.

УДК 547.831 : 547—49

π -электронное строение некоторых производных 2,2'-дихинолила. Гершунс А. Л., Пустовар П. Я., Ткаченко В. П. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 84—87.

Методом МОЛКАО в приближении Хюккеля рассчитаны π -электронные структуры некоторых производных 2,2'-дихинолила. Установлено, что π -электронная плотность на атомах азота хинолинового ядра зависит от структуры заместителя. Рассчитанные суммарные индексы реакционной способности коррелируют с константами образования купракомплексов изучаемых соединений.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 5.

УДК 543.70

Исследование взаимодействия кобальто-ионов с некоторыми производными 4-(2-тиазолилазо)-резорцина. Адамович Л. П., Олейник А. А., Фан Тхи Нга, Гершунс А. Л. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 87—89.

Спектрофотометрическим методом исследованы условия комплексообразования ионов кобальта (II) с некоторыми производными 4-(2-тиазолилазо)-резорцина. Определен состав, коэффициенты молярного погашения и концентрационные константы образования комплексов.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 8.

УДК 541.49 : 661.856

Экстракция ионных ассоциатов Cu(I) -комплекса 2,2'-дихинолила с красителями сульфоталейнового ряда. Гершунс А. Л., Адамович Л. П., Скоробогатов В. М. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 89—94.

Спектрофотометрическим методом изучена экстракция ионных ассоциатов, образованных Cu(I) -комплексом 2,2'-дихинолила с красителями сульфоталейнового ряда крезоловым красным, феноловым красным, бромфеноловым синим, бромфеноловым красным, хлорфеноловым красным, бромкрезоловым зеленым и бромкрезоловым пурпурным. Состав экстрагирующихся соединений отвечает формуле $\text{Cu(DX)}_2\text{A}$, где А — однозарядный анион красителя. Найденные оптимальные условия образования комплексов, сняты спектры поглощения ионных ассоциатов и оценены их коэффициенты молярного погашения, достигающие величины $2,5 \cdot 10^4$.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 11.

УДК 543.43

Визуальное фотометрическое определение железа в силумине с ксиленоловым оранжевым. Перьков И. Г., Часовская Л. В. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 94—97.

Разработана методика визуального определения железа в силумине, которую можно использовать для измерения от 0,02 до 1% примеси железа в сплаве. Проведены спектрофотометрические измерения к обоснованию мето-

дики и выбора устойчивых стандартов для колориметрирования неустойчивых растворов. Методика опробована на сплаве с известным содержанием железа и получены следующие результаты: $(2,5 \pm 0,1) 10^{-5}$ м/л и $(4,8 \pm 0,3) 10^{-5}$ м/л ферри-иона при заданных концентрациях $2,5 \cdot 10^{-5}$ м/л.

Ил. 1. Библиогр. 10.

УДК 543.422

Об отклонениях от закона Бера в водно-солевых растворах динитрофенолов. Перьков И. Г., Чапланов П. Е., Нгуен Тхай. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 97—98.

Измерены коэффициенты молярного погашения 2,4-, 2,6-, 2,5-динитрофенолов при разных концентрациях (от 0,1 до 3 м/л) LiCl, NaCl, KCl, LiNO₃, NaNO₃, KNO₃.

Показано, что порядок влияния электролитов на электронные спектры изомеров динитрофенолов различны.

Ил. 1. Библиогр. 4.

УДК 547.572.6+535.343.32+541.121

Спектрофотометрическое исследование основных свойств некоторых замещенных халкона в системе $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$. Трусевич Н. Д., Толмачев В. Н., Лаврушин В. Ф. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 98—101.

Спектрофотометрическим методом получены константы протолитического равновесия 2',4'-диметоксипроизводных халкона, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные заместители в 4-положении фенильного ядра. Как показывают экспериментальные данные, увеличение основных свойств происходит симбатно с увеличением электронодонорности заместителя. Рассчитаны значения ΔZ_{15}^* и ΔZ_{25}^* в основном и возбужденном состояниях молекул. Обсуждается вопрос о влиянии сольватационных процессов на полученные термодинамические характеристики.

Табл. 1. Библиогр. 5.

УДК 535.343 : 547.572 : 547.54

Сравнительное исследование нитрометоксипроизводных дифенилпентадиенов и гептатриенона. Верховод В. М., Лаврушина О. В., Лаврушин В. Ф. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 101—105.

Измерены УФ-спектры поглощения нитрометоксидифенилпентадиенов и гептатриенона в этиловом спирте, а в некоторых случаях в диоксане.

Наблюдаемые кривые поглощения были разделены на три типа: первый — с одной полосой, второй — с двумя полосами и третий — с двумя частично перекрывающимися полосами. Интенсивные длинноволновые полосы были разложены по методу Яцимирского и определены их максимумы. Сопоставлением кривых поглощения ацетофенона и его производных с нитрометоксипентодиенами и гептатриеноном подтверждено фрагментарное поглощение у последних.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 8.

УДК 678.683.2 : 678.747.5 : 543.422.4.6+535.37

Получение и некоторые свойства полихалконов и образующихся из них поли(Δ^2 -пиразолинилларенов). Данильченко Э. В., Цукерман С. В. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 105—109.

Рассмотрены особенности синтеза полихалкона и его тиофенового аналога. При взаимодействии α , β -ненасыщенных поликетонов с фенилгидразином получены соответствующие поли(Δ^2 -пиразолинилбензол и поли(Δ^2 -пиразолинилтиофен). Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-спектров. Измерены и интерпретированы электронные спектры поглощения, флуоресценции и относительные квантовые выходы полипиразолинов. Показано, что в пиразолинсодержащих полимерах оптические свойства определяются мономерным звеном макромолекулы, содержащим в хромоформной

системе два пиразолиновых цикла, соединенных в положениях 3(1,4-фенильном или 2,5-тиенилидене).

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 10.

УДК 547.572.735; 543.422.4

Синтез и спектрофотометрическое исследование замещенных 2-тиенилфенилкетонов. Педченко Н. Ф., Ву Зуй Динь, Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 110—113.

Синтезированы тиофеновые аналоги бензофенона, содержащие электронодонорные и электроноакцепторные заместители в пятом положении фюфенового кольца. Изучены электронные спектры поглощения этих гетероциклических кетонов в октане, этиловом спирте и 98%-ной серной кислоте. Изучена зависимость положения максимумов полос поглощения от вводимых заместителей и от растворителя. Экспериментальные данные свидетельствуют о bathхромном смещении полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода при введении заместителей. Изучаемые кетоны образуют в серной кислоте соли, органический катион которых окрашен.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 4.

УДК 541.121; 547.73; 543.422.4

Исследование Н-комплексов замещенных тиофеновых аналогов халкона методом ИК-спектроскопии. Канатэ Б., Трусевич Н. Д., Суров Ю. Н., Никитченко В. М. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 113—116.

Методом ИК-спектроскопии измерены смещения валентных колебаний гидроксильной группы фенола и пентахлорфенола при образовании ими межмолекулярной водородной связи с замещенными тиофеновыми аналогами халкона. Как показывают экспериментальные данные, увеличение основных свойств протоноакцептора происходит симбатно с увеличением электронодонорности заместителя. Установлена корреляционная зависимость между полученными величинами смещений и рассчитанными константами ассоциаций и соответствующими константами заместителей.

Ил. 1. Библиогр. 5.

УДК 541.64—543.42

Инфракрасные спектры поглощения продуктов взаимодействия некоторых полиуретансемикарбазидов с ацетатами переходных металлов. Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А., Ищенко И. К., Толмачев В. Н. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 117—121.

Получены продукты взаимодействия полиуретансемикарбазидов на основе полиоксипропиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразидов терефталевой и адипиновой кислот с ацетатами меди, никеля, кобальта. Приведены также результаты измерений ИК-спектров исходных полимеров и их комплексных соединений.

Ил. 2. Библиогр. 6.

УДК 547.52/68.541.621.2

Строение и спектры продуктов конденсации дианилов глутаконового альдегида с карбонильными соединениями. Ханина Л. А., Суров Ю. Н., Григорьева Н. Е. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 6, 1975, с. 121—125.

Исследованы электронные и ИК-спектры поглощения продуктов конденсации дианилов глутаконового альдегида с альдегидами и кетонами. Показано, что при взаимодействии I с альдегидами образуются их высшие винилогиды — дианилы гептатриендиала — 1,7, которые способны к циклизации в производные 1,2-дигидропиридина. Взаимодействие I с кетонами приводит к образованию 4-замещенных γ -фенил-1,4-дигидропиридина.

Ил. 2. Библиогр. 7.



