

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАКСИМАЛЬНОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ  
ДЛЯ ОЦЕНКИ МЕЖАТОМНОГО РАССТОЯНИЯ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД  
В НЕКОТОРЫХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ  
ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

В. Э. Уманский

Для проведения квантовохимических расчетов комплексов необходимо хотя бы приближенно знать длину связи металл-лиганд. Рентгеноструктурных данных о комплексах одновалентной меди с такими лигандами как 2,2'-дипиридил и его производные в литературе нет. В связи с этим мы попытались сделать приближенную оценку этого расстояния, используя метод максимального перекрывания.

Метод максимального перекрывания неоднократно применялся как для построения наилучших гибридных орбит центрального атома в молекулах типа  $MX_k$  [1—4], так и для определения наиболее устойчивых конфигураций молекул того же типа [5, 6]. Под наиболее устойчивой конфигурацией молекулы понимается такое расположение лигандов вокруг центрального атома, при котором суммарное перекрывание валентных орбит центрального атома со всеми валентными орбитами лигандов максимально, причем межатомные расстояния  $M-X$  считаются известными и постоянными для всех возможных конфигураций. Для оценки же межатомных расстояний  $M-X$  в молекулах типа  $MX_k$  метод максимального перекрывания не применяется, так как он не учитывает многих физических факторов, влияющих на межатомное расстояние.

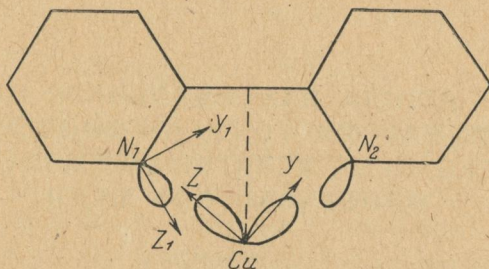
Несколько иная ситуация возникает при рассмотрении хелатных комплексов. Рассмотрим комплекс  $[Cu(\text{дипиридил})_2]^+$ . Известно [7], что комплексы одновалентной меди с координационным числом 4 имеют тетраэдрическую симметрию. Однако в данном случае симметрия комплекса будет понижена до  $D_{2d}$  вследствие того, что лиганды, являясь бидентатными, имеют ось симметрии  $C_{2v}$ . Две молекулы дипиридила расположены во взаимно-перпендикулярных плоскостях, так что атомы азота образуют псевдотетраэдрическое окружение иона меди.

Химическую связь в комплексе будем описывать на языке донорно-акцепторных связей. Неподделенные пары электронов доноров находятся на  $sp^2$ -гибридных орбитах атомов азота, а орбитами-акцепторами являются незанятые  $sp^3$ -гибридные орбиты иона меди. Суммарное перекрывание  $sp^2$ -гибридных орбит атомов азота с  $sp^3$ -гибридными орбитами иона меди существенно зависит от угла  $N_1-Cu-N_2$  между связями  $Cu-N$  (см. рисунок), а этот угол связан с межатомным расстоянием соотношением вида

$$\sin \theta = \frac{a+b}{2R},$$

где  $a$  — длина связи С—N в пиридиновом кольце;  $b$  — длина связи С—С, соединяющей оба кольца;  $\Theta$  — половина угла  $N_1$ —Cu— $N_2$ , а  $R$  — межатомное расстояние Cu—N. Так как все четыре связи Cu—N эквивалентны, то суммарное перекрывание  $\Phi$  имеет вид

$$\Phi = 4S(\sigma_{N_1}^1, \sigma_{Cu}^1),$$



Орбиты атомов азота и меди, участвующие в образовании связи и их системы координат (показана только верхняя половина комплекса).

где  $s(\sigma_{N_1}^1, \sigma_{Cu}^1)$  — перекрывание  $sp^2$ -гибридной орбиты атома азота  $N_1$  с  $sp^3$ -гибридной орбитой иона меди, направленной в сторону атома  $N_1$ . Системы координат центрального атома и одного лиганда показаны на рисунке. В этой системе координат орбиты  $\sigma_{N_1}^1$  и  $\sigma_{Cu}^1$  имеют вид

$$\sigma_{N_1}^1 = \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi(2s) + \sqrt{2}\psi(2p_z)],$$

$$\sigma_{Cu}^1 = \frac{1}{2} [\psi(4s) + \sqrt{3}\psi(4p_z)].$$

Для вычисления перекрывания между этими орбитами необходимо совместить системы координат центрального атома и лиганда. Нетрудно видеть, что после такого совмещения орбиты  $\sigma_{N_1}^1$  и  $\sigma_{Cu}^1$  примут вид

$$\sigma_{N_1}^1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \psi(2s) + \frac{1}{\sqrt{2}} [(V\sqrt{3} \cos \theta + \sin \theta)\psi(2p_z) + (V\sqrt{3} \sin \theta - \cos \theta)\psi(2p_y)] \right\},$$

$$\sigma_{Cu}^1 = \frac{1}{2} [\psi(4s) + (V\sqrt{2} \cos \theta - \sin \theta)\psi(4p_y) + (V\sqrt{2} \sin \theta + \cos \theta)\psi(4p_z)].$$

Суммарное перекрывание  $\Phi$  запишется так:

$$\Phi = \frac{2}{\sqrt{3}} \left\{ S(2s, 4s) + (V\sqrt{2} \sin \theta + \cos \theta) S(2s, 4p) + \frac{1}{\sqrt{2}} [(V\sqrt{3} \cos \theta + \sin \theta) \cdot S(2p, 4s) + (V\sqrt{3} \cos \theta + \sin \theta)(V\sqrt{2} \sin \theta + \cos \theta) S(2p\sigma, 4p\sigma) + (V\sqrt{3} \sin \theta - \cos \theta)(V\sqrt{2} \cos \theta - \sin \theta) S(2p\pi, 4p\pi)] \right\}.$$

Определим теперь  $\Phi$  при различных  $R = 1,70; 1,75; 1,80; 1,85; 1,90; 1,95$  и  $2,00$  Å. Интегралы перекрывания будем вычислять на слейтеровских функциях с показателями в экспонентах, найденными по уточненным правилам Слейтера [8]:

$$\rho_{2s, 2p}^N = 1,950;$$

$$\rho_{4s, 4p}^{Cu} = 1,175.$$

Интегралы перекрытия табулированы в [8]. Для численных расчетов необходимо задать значения  $a$  и  $b$ . Мы приняли  $a = 1,38 \text{ \AA}$  и  $b = 1,49 \text{ \AA}$ .

Результаты расчетов таковы:

$R = 1,70; 1,75; 1,80; 1,85; 1,90; 1,95; 2,00;$

$\Phi = 1,860; 1,892; 1,912; 1,916; 1,924; 1,912; 1,896.$

Таким образом, максимум перекрытия достигается при  $R = 1,90 \text{ \AA}$ . Это значение существенно больше, чем значение, получаемое из суммы ионного радиуса одновалентной меди и ковалентного радиуса азота, равное  $1,70 \text{ \AA}$ .

Необходимо отметить, что сам метод и расчет носят весьма приближенный характер, но, поскольку эти данные будут использоваться в полуколичественных расчетах комплексов, применение метода максимального перекрытия в данном случае оправдано.

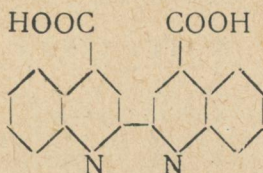
#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Волков, М. Е. Дяткина. «Ж. структур. хим.», 4, 610, 1963.
2. J. N. Murrel. I. Chem. Phys., 32, 767 (1960).
3. A. Golebiewski. Trans. Farad. Soc., 57, 1849 (1961).
4. А. А. Левин. «Ж. структур. хим.», 5, 288 (1964).
5. В. М. Волков, М. Е. Дяткина. «Ж. структур. хим.», 4, 728 (1963).
6. А. А. Левин. «Ж. структур. хим.», 5, 116 (1964).
7. L. E. Orgel, I. Chem. Soc., 4186 (1958).
8. С. С. Бацанов, Р. А. Звягина. Интегралы перекрытия и проблема эффективных зарядов. Т. 1. Изд-во «Наука», 1966.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2,2'-БИЦИНХОНИНОВОЙ КИСЛОТЫ С КУПРА-ИОНАМИ

А. Л. Гершунс, В. Л. Коваль

Предложенная [1] в качестве реагента 2,2'-бицинхониновая кислота\*



нашла широкое применение в аналитической практике [2—8].

Задача данной работы — детальное исследование условий комплексообразования: устойчивость растворов комплекса во времени, влияние избытков реагента и восстановителя — солянокислого гидроксиламина, а также зависимость комплексообразования от концентрации водородных ионов. Кроме того, был установлен состав комплекса и определены коэффициенты молярного поглощения. Общая методика приготовления раствора комплекса заключалась в добавлении к раствору нитрата меди ацетатного буфера (рН 5,5), водных растворов солянокислого гидроксиламина и калиевой соли БЦК.

### Экспериментальная часть

**Очистка БЦК.** Приготовленная обычным методом [2] БЦК не является достаточно чистой для исследования ее комплексообразования. Нами разработан метод очистки БЦК путем превращения ее в кислый бицинхониновокислый пиридин и разложения этой соли. Для этого БЦК растворяют при кипячении в пиридине, и выпавшую после охлаждения соль выделяют и разлагают водной калиевой щелочью. Калиевую соль БЦК осаждают избытком щелочи, отделяют, растворяют в воде и осаждают уксусной кислотой. Снова растворяют в водной калиевой щелочи и высаживают калиевую соль ацетоном. После растворения соли в воде и подкисления уксусной кислотой получают БЦК высокой чистоты, проверенной не только анализом, но и спектрофотометрическим методом.

**Приготовление растворов и техника измерений.** Раствор нитрата меди готовят растворением навески электролитической меди в минимальном количестве азотной кислоты (1 : 1) и разбавлением до расчи-

\*) Далее в тексте обозначается как БЦК.

танного объема. Раствор калиевой соли БЦК готовят растворением навески БЦК в рассчитанном количестве 0,1 N КОН. Оптические плотности измерялись на СФ-4А, рН — на рН-метре ЛПУ-01 с использованием стеклянного электрода.

Комплекс БЦК с купра-ионами имеет два максимума поглощения:

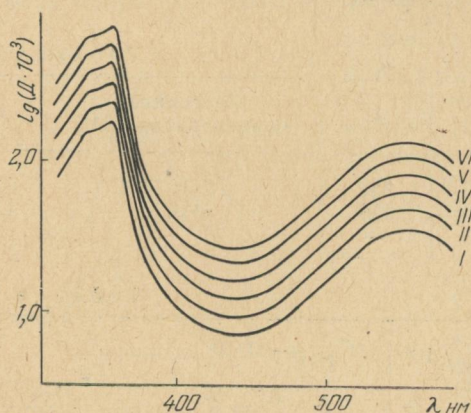


Рис. 1. Кривые светопоглощения водных растворов  $\text{Cu}^+$ -комплекса БЦК при  $C_{\text{Cu}^+} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л и различной концентрации реактива:  
 I —  $C_{\text{в}} = 10^{-5}$  моль/л;  
 II —  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 III —  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 IV —  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 V —  $3,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 VI —  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л и более.

357 и 558 нм (рис. 1). Реагент поглощает в ультрафиолетовой области  $\lambda_{\text{макс}} = 260$  нм. Максимум поглощения комплекса остается постоянным при рН раствора 5—10 и различном соотношении  $\text{Cu}$  и БЦК (рис. 1). На рис. 2 представлены данные исследования комплексообраз-

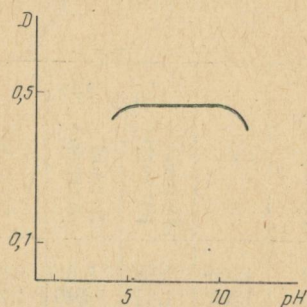


Рис. 2. Зависимость  $D$  — рН процесса комплексообразования при взаимодействии  $\text{Cu}^+$  с БЦК.

разования от рН раствора. Постоянная оптическая плотность достигается в пределах 5—10 ед. рН. Нарушение комплексообразования при  $\text{pH} < 5$ , возможно, объясняется протонизацией карбоксильных групп и гетероатомов. При  $\text{pH} > 10$  понижение выхода окрашенного комплекса связано с гидролизом купра-ионов. Комплекс весьма устойчив во времени, интенсивность окрашивания не изменяется на протяжении месяца и более. Для достижения максимального выхода комплекса достаточен 2,5-кратный избыток реагента. Наличие солянокислого гидроксилamina влияет на комплексообразование при более чем 100-кратном избытке по сравнению с количеством ионов меди. Для обеспечения полного восстановления меди достаточен 10-кратный избыток гидроксилamina. Растворы комплекса подчиняются закону Бера в пределах исследуемых концентраций от  $10^{-5}$  до  $2,10^{-4}$  моль/л на участках длин волн от 340 до 370 нм и от 500 до 580 нм.

Состав комплекса БЦК с купра-ионами установлен методом изомолярных серий [9], по кривым насыщения [10] и с использованием функции образования Бьеррума [11]. На рис. 3 приведены данные определения состава методом изомолярных серий для концентраций, отличающихся в 10 раз, и для разных длин волн. Для определения состава комплекса были использованы, кроме того, кривые насыщения при постоянной концентрации реактива и переменной концентрации меди, а также при постоянной концентрации меди и переменной концентрации реактива. Результаты расчета по методу Л. П. Адамовича приведены в табл. 1. Величины показывают очень малые отклонения от со-

става 1 : 2. В табл. 2 приведены результаты расчета состава с помощью вычисления функции образования Бьеррума. Функция Бьеррума имеет вид

$$\bar{n} = \frac{C_{H_2R} - a}{C_{Me}}$$

Таблица 1

$\lambda$	Постоянная концентрация $Cu^+$	$n$	$\lambda$	Постоянная концентрация БЦК	$n$
357	$1 \cdot 10^{-5}$	2,05	357	$2 \cdot 10^{-5}$	2,06
560	$4 \cdot 10^{-5}$	2,09	558	$3 \cdot 10^{-5}$	1,95
560	$8 \cdot 10^{-5}$	2,03	—	—	—

Таблица 2

Номер пары	$\varepsilon$	$C_{H_2R} \cdot 10^5$		$a$	$C_{компл} \cdot 10^5$		$(C_{H_2R} - a) \cdot 10^5$		$n = \frac{C_{H_2R} - a}{C_{компл}}$
		Первый раствор	Второй раствор		Первый раствор	Второй раствор	Первый раствор	Второй раствор	
1	1000	0,88	9,60	0,89	0,3896	3,896	0,791	7,83	2,03
2	1500	1,33	14,40	1,22	0,5848	5,848	1,208	13,18	2,06
3	2000	1,78	19,25	1,61	0,7792	7,792	1,619	17,64	2,08
4	2500	2,23	24,10	2,00	0,9740	9,740	2,030	22,10	2,08
5	3000	2,68	28,90	2,33	1,1688	11,688	2,447	26,57	2,10
6	3500	3,13	33,75	2,72	1,3636	13,636	2,858	31,03	2,10
7	4000	3,58	38,60	3,11	1,5584	15,584	3,269	35,49	2,10
8	4500	4,03	43,45	3,50	1,7532	17,532	3,680	39,95	2,10
9	5000	4,48	48,25	3,83	1,9480	19,480	4,097	44,42	2,10
10	5500	4,92	53,10	4,33	2,1428	21,428	4,487	48,77	2,09

Таблица 3

№ п/п.	$\lambda$	$\varepsilon$	$n$	№ п/п	$\lambda$	$\varepsilon$	$n$
1	510	$4810 \pm 20$	15	8	558	$7710 \pm 20$	25
2	520	$5750 \pm 25$	18	9	560	$7690 \pm 20$	20
3	530	$6470 \pm 25$	16	10	566	$7390 \pm 30$	14
4	540	$7100 \pm 20$	17	11	570	$7080 \pm 30$	14
5	550	$7550 \pm 30$	14	12	580	$5770 \pm 35$	14
6	554	$7650 \pm 20$	21	13	357	$42200 \pm 150$	15
7	556	$7690 \pm 20$	22				

где  $C_{H_2R}$  и  $C_{Me}$  — общая концентрация реактива и металло-иона,  $a$  — равновесная концентрация реактива, определяемая спектрофотометрически с помощью «соответственных растворов» [12]. В этом случае

$$\bar{n} = \frac{C'_{H_2R} - a}{C'_{Me}} = \frac{C''_{H_2R} - a}{C''_{Me}}$$

Для отыскания ряда соответственных растворов использовали две кривые насыщения (рис. 4), построенные в координатах среднее моляр-

ное поглощение  $\bar{\epsilon}$  — общая концентрация реактива. Концентрацию меди, связанной в комплекс  $C_{\text{компл}}$ , находим по соотношению  $C_{\text{компл}} = C_{\text{Cu}} \frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_k}$ , где  $\epsilon_k$  — коэффициент молярного поглощения комплекса, вычисленный из оптической плотности при насыщении окраски,  $C_{\text{Cu}}$  — общая концентрация меди. Отношение компонентов в комплексе для любой пары соответственных растворов равно приведенному выше отношению. Из данных табл. 2 видно, что  $n$  не

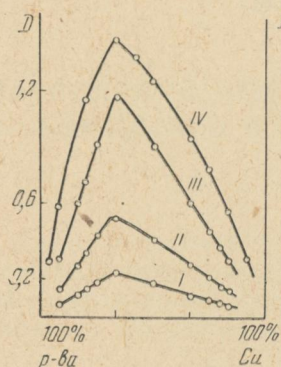


Рис. 3. Определение состава  $\text{Cu}^+$ -комплекса БЦК методом изомолярных серий:

при  $\lambda = 558 \text{ нм}$ :

I —  $C_{\text{Cu}^+} = 10^{-4} \text{ моль/л}$ ;

II —  $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ;

III —  $10^{-3} \text{ моль/л}$ .

При  $\lambda = 357 \text{ нм}$ :

IV —  $C_{\text{Cu}^+} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ .

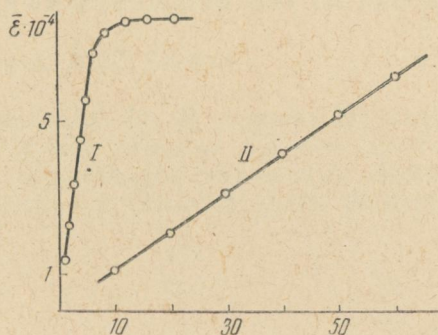


Рис. 4. Кривая зависимости среднего коэффициента молярного поглощения водного раствора  $\text{Cu}^+$ -комплекса БЦК от общей концентрации реагента:

I —  $C_{\text{Cu}^+} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ;

II —  $C_{\text{Cu}^+} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ .

изменяется на всех участках кривой насыщения и равен двум с незначительными отклонениями от этой величины. Таким образом, данные о составе комплекса, полученные тремя разными методами, совпали.

Коэффициенты молярного поглощения рассчитаны по формуле [13]

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{l} \frac{D_i D_k (C_i^2 - C_k^2)}{D_k C_i^3 - D_i C_k^3}$$

для длин волн от 510 до 580 нм и 357 нм. Результаты статистически обработаны с применением критерия Стьюдента для  $\alpha = 0,95$  и приведены в табл. 3.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Гершунс. Авт. свид. № 126295; Бюлл. изобр. № 4 (1960).
2. А. Л. Гершунс, А. А. Верезубова, Ж. А. Толстых. «Изв. вузов СССР, Химия и хим. технология», 4, 25 (1961).
3. И. С. Мустафин, Н. С. Фрумина, В. С. Ковалева. «Заводская лаборатория», 29, 782 (1963).
4. Н. Н. Лапин, А. Т. Слюсарев, А. Г. Ефименко. «Заводская лаборатория», 29, 807 (1963).
5. О. Л. Турчина, К. И. Фридман. «Хим. пром.», 2, 74 (1965).
6. Н. Н. Лапин, А. И. Вовк. «Изв. вузов СССР, Химия и хим. технология», 9, 27 (1966).

7. В. Н. Тихонов, М. Я. Гранкина. «Ж. аналит. хим.», **21**, 1016, (1966).
  8. И. С. Мустафин, Л. А. Молот. Органические реактивы. Изд-во Саратовск. ун-та, **18**, 115, 1967.
  9. P. Job. Am. Chem., **9**, 113 (1928).
  10. А. П. Адамович. «Ж. неорганич. хим.», **5**, 782 (1960).
  11. Я. Бьеррум. Образование амминов металлов в водном растворе. Изд-во иностр. лит., 1961.
  12. J. Bjerrum. Det. Kg 1. Danske vidensk. Sel. Mat. fys. medd., **21**, 4 (1944).
  13. Н. П. Комарь. «Ж. аналит. хим.», **5**, 140 (1950).
-

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОГЛОЩЕНИЯ  $Cu^{+}$ -КОМПЛЕКСА В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА**

*А. Л. Гершунс, В. Л. Коваль*

Для определения меди в металлах [1, 2], сплавах [3], сталях [4], медно-ванадиевых кеках [5] и других объектах хорошо использовать 2,2'-бицинхониновую кислоту\*, образующую интенсивно окрашенный комплекс с максимумом поглощения в видимой части спектра. Этот

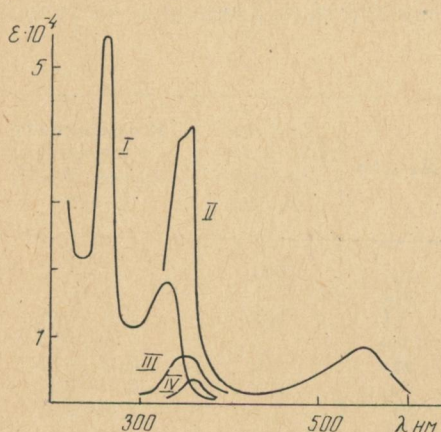


Рис. 1. Кривые светопоглощения растворов бицинхониновокислого калия (1),  $Cu^{+}$ -комплекса БЦК (2),  $Co^{2+}$ -комплекса (3) и  $Ni^{2+}$ -комплекса (4).

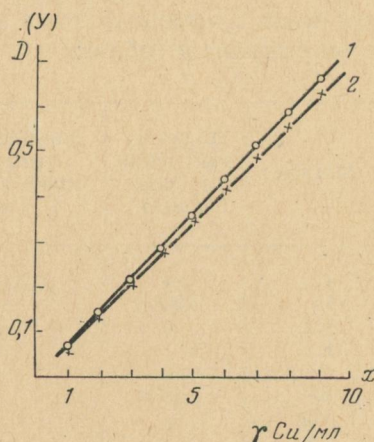


Рис. 2. Калибровочный график для раствора одновалентной меди (1) и для одновалентной меди в присутствии 500-кратного избытка ванадия (2).

метод основан на использовании полосы поглощения раствора комплекса 558 нм. Однако БЦК обладает сравнительно невысокой чувствительностью, так как  $\epsilon_{558} = 7710$ .

Детальное рассмотрение кривой светопоглощения раствора  $Cu^{+}$ -комплекса (рис. 1) показало, что он обладает второй полосой поглощения в области 357 нм, которой соответствует коэффициент молярного поглощения  $\epsilon_{357} = 42\,200$ , почти в шесть раз превышающий коэффициент в видимой части спектра. Учитывая это, целесообразно разработать метод фотометрии малых количеств меди с использованием полосы поглощения в ультрафиолетовой (УФ) части спектра.

Естественно, что при работе в ультрафиолетовой части спектра могли возникнуть осложнения, связанные с поглощением самого реаген-

\* Далее в тексте обозначается как БЦК.

та и образованием бесцветных комплексов сопутствующих металлов. Поэтому нами были сняты кривые светопоглощения растворов калиевой соли БЦК и комплексов некоторых металлов. При рассмотрении кривых поглощения (рис. 1) видно, что раствор бичинхоиновокислого калия при 357  $\mu\text{м}$  имеет малый коэффициент молярного поглощения, незначительным является и поглощение приведенных в качестве примера комплексов наиболее мешающих Ni и Co.

При дальнейшем исследовании использовались оптимальные условия комплексообразования, которые заключались в применении ацетатного буфера и восстановителя — солянокислого гидроксилamina. Учитывая поглощение самого реагента, мы брали его минимальный избыток (10-кратный), который, однако, обеспечивал максимальный выход комплекса. Измерения оптических плотностей проводились на СФ-4А в кварцевых кюветах при 357  $\mu\text{м}$ .

Для построения калибровочного графика были приготовлены растворы, содержащие от 1 до 9  $\gamma$  меди в 1  $\text{мл}$ . Калибровочный график (рис. 2) представляет прямую, проходящую через начало координат. Результаты исследования влияния сопутствующих ионов на определение меди с помощью этого метода в присутствии различных металлов представлены в таблице.

Металл	Допустимый избыток (кратность)	Коэффициент уравнения прямой ( $b \cdot 10^2$ ) $y = bx$	Металл	Допустимый избыток (кратность)	Коэффициент уравнения прямой ( $b \cdot 10^2$ ) $y = bx$
Cu	—	7,35—0,04	Sr	500	—
Li	10000	—	Mg	"	—
Na	"	—	Al	100	7,31—0,05
K	"	—	Pb	"	7,15—0,07
Rb	"	—	Mn	250	6,93—0,05
Be	1000	—	Sn	100	6,93—0,12
Mg	"	—	Bi	"	7,14—0,12
Ca	"	—	Cd	"	—
Ba	"	—	Zn	"	—
B	"	—	Ti	"	—
As	"	7,15—0,08	U	"	7,26—0,08
Mo	"	7,30—0,08	Ni	2	7,13—0,03
Cr	"	7,35—0,09	Co	1 : 1	7,12—0,04
V	500	7,07—0,11	Sb	10	7,09—0,15
Si	"	7,09—0,15	Fe	2	7,29—0,05

Примечание.  $\lambda = 357 \text{ нм}$ ,  $l = 3 \text{ см}$ .

Наиболее мешающие ионы — Fe, Co и Ni. Нами были построены калибровочные графики для определения меди в присутствии металлов, указанных в таблице. Расчет прямых по методу наименьших квадратов показал, что наклон прямых в зависимости от наличия мешающих ионов незначительно отличается от наклона прямой для чистого раствора меди.

Таким образом, разработанный нами метод позволяет определять микроколичества меди в присутствии многих металлов и может быть пригоден для анализа как чистых металлов, так и их солей.

## ЛИТЕРАТУРА

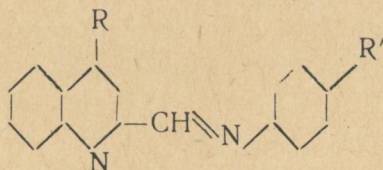
1. В. Н. Тихонов, И. С. Мустафин. «Ж. анал. хим.», 20, 390—392 (1965).
  2. О. Л. Турчина, К. I. Фридман. «Хим. пром.», 2, 74—75 (1965).
  3. И. С. Мустафин, Н. С. Фрумина, В. С. Ковалева. «Заводская лаборатория», 29, 782—785 (1963).
  4. Н. Н. Лапин, А. Т. Слюсарев, А. Г. Ефименко. «Заводская лаборатория», 29, 807 (1963).
  5. В. Н. Тихонов, М. Я. Гранкина. «Ж. анал. хим.», 21, 1016—1018 (1966).
-

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ КИСЛОТНОЙ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЗОМЕТИНОВ В МЕТАНОЛ-ВОДНОЙ СМЕСИ**

*В. А. Науменко, Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс*

В работах [1, 2] описан новый тип комплексообразователей, представляющих собой азометины хинолин-2-альдегида и образующих с купра-ионами окрашенные соединения. Высокие коэффициенты молярного поглощения металлокомплексов и специфичность новых реагентов делают их весьма перспективными для фотометрии малых количеств меди.

В данной работе мы поставили задачу определить константы кислотной ионизации азометиннов общей формулы



Здесь  $R = H, C_6H_5$ ;  $R' = H, CH_3, OH, C_6H_5, COOH, N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ . Константы определялись из рН-метрических измерений [3—6]. В качестве растворителя была выбрана метанол-водная смесь, содержащая 90 вес. % метанола. Она обеспечивает достаточную растворимость реагента и не столь гигроскопична, как абсолютный метанол. Водно-метанольные системы достаточно изучены [7—13].

В работе [10] показано, что величины рН, определенные потенциометрически в неводном растворителе, можно интерпретировать как  $-\lg m_{H^+}$ , если рН-метр калиброван по стандартным растворам в том же растворителе.

*Приготовление метанол-водной смеси.* Метанол х. ч. очищался согласно [15]. Метанол-водная смесь готовилась путем добавления к метанолу 10% воды по весу. Состав контролировался по плотности пиктометрически [16]. Результаты статистической обработки определений плотности этим методом приведены в табл. 1.

Учитывая достигаемую в работе точность определения плотности метанол-водной смеси и данные И. Т. Ойва [17] о величинах плотностей смесей различного процентного состава, легко показать, что

$$\frac{\Delta W (\%) }{\Delta d_4^{25}} \cdot \varepsilon \leq 0,04 \%,$$

где  $\Delta W (\%)$  — изменение процентного состава смеси.

Таблица 1

Результаты статистической обработки пикнометрических определений плотности метанол-водной смеси

Для 90%-ного метанола  $d_4^{25} = 0,8156$ , для абсолютного —  $d_4^{25} = 0,7864$  [17]

Число измерений $n$	Дисперсия $S^2$	Стандарт среднего $\frac{S}{d}$	Точность с надежностью 0,95 $\epsilon_{0,95}$
50	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$5,58 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$

Последняя величина и данные таблицы XXI де Лайни [12] позволяют оценить ошибку в калибровке рН-метра, обусловленную неточностью приготовления растворителя

$$\frac{\Delta pH}{W(\%)} \cdot \frac{\Delta W(\%)}{\Delta d_4^{25}} \cdot \epsilon = \frac{\Delta pH}{\Delta d_4^{25}} \epsilon \leq 0,003 \text{ ед. рН.}$$

*Калибровка электродов и условия титрования.* Измерения проводились в цепи с переносом:

Стекланный электрод	иссл. р-р в 90%-ной мет.-водн. смеси	насыщ. р-р LiCl в 90%-ной мет.-вод. смеси	насыщ. р-р KCl в H <sub>2</sub> O	AgCl, Ag
---------------------	--------------------------------------	---	-----------------------------------	----------

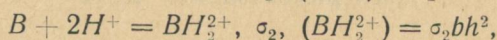
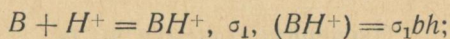
Промежуточный раствор LiCl в 90%-ном метаноле необходим для предотвращения попадания воды в исследуемый раствор.

Величины рН измерялись рН-метром ЛПУ-01. Наиболее удобными оказались стеклянные электроды марок ННТ, УСТ, ЭСЛ-41Г-04. Для калибровки стеклянных электродов применялись стандартные буферные растворы в 90%-ном метаноле, предложенные в работе [12].

Использовалась бескрановая бюретка с пневматическим затвором. Перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой, которая примерно за минуту до измерения рН выключалась. Титрование проводилось при температуре  $25^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$ . Все растворы готовились при той же температуре.

*Расчет констант кислотной ионизации ( $K_a$ ) для двухкислотного основания.* Приводимый метод расчета предусматривает получение смешанных констант. Ионная сила не стабилизировалась в связи с ее малым значением ( $< 0,003$ ) и активности принимались равными концентрациям.

При расчете констант учитывались следующие равновесия:



где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — общие константы протонизации основания  $B$ . Формулы в круглых скобках обозначают активности:  $(H^+) = h$ ,  $(B) = b$ .

Исходная концентрация основания  $B$  обозначена  $B_0$  моль/л, начальный объем его  $V_0$  мл. К этому объему прибавлено  $V_0$  мл кислоты с исходной концентрацией  $Y_0$  моль/л. Тогда в каждой  $i$  точке начальная

концентрация основания  $B_i = B_0 \frac{V_0}{W_i}$ , где  $W_i = V_0 + V_i$ ; начальная кон-

центрация кислоты  $Y_i = Y_0 \frac{V_i}{W_i}$ .

Значения  $pK_{a1} = \lg \sigma_1 + \lg \sigma_2$  и  $pK_{a2} = \lg \sigma_1$ 

R	H					
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH	COOH	N < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
$pK_{a1}$	$3,54 \pm 0,04$	$3,52 \pm 0,04$	$3,46 \pm 0,14$	$3,53 \pm 0,06$	$3,00 \pm 0,11$	$3,41 \pm 0,04$
$pK_{a2}$	$4,70 \pm 0,03$	$5,13 \pm 0,03$	$5,14 \pm 0,14$	$5,66 \pm 0,06$	$3,41 \pm 0,03$	$5,76 \pm 0,03$

Учитывая, что  $(H^+) (OH^-) = W$ , запишем уравнение электронейтральности и уравнение материального баланса

$$Y_i - \left( h_i - \frac{W}{h_i} \right) \sigma_1 b h_i + 2\sigma_2 b h_i^2; \quad (1)$$

$$B_i = (B) + (BH^+) + (BH_2^{2+}) = b(1 + \sigma_1 h_i + \sigma_2 h_i^2). \quad (2)$$

$$\text{Совместным решением (1) и (2) получаем } \sigma_1 + A_i \sigma_2 = C_i, \quad (3)$$

где 
$$A_i = \frac{h_i(2 - \bar{n}_i)}{1 - \bar{n}_i}, \quad C_i = \frac{\bar{n}_i}{h_i(1 - \bar{n}_i)},$$

а 
$$\bar{n}_i = \frac{\sigma_1 h_i + 2\sigma_2 h_i^2}{1 + \sigma_1 h_i + \sigma_2 h_i^2}.$$

Проделав  $k$  опытов, получаем  $k$  условных уравнений вида (3), которые решаются по методу наименьших квадратов относительно  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ .

Уравнение (3) является частным случаем уравнения, выведенного Комарем и Зунгом [18]. Для азометинов, где  $R' = N < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , мы считали возможным использовать то же расчетное уравнение, исходя из данных, полученных в работе [14]. Авторы этого исследования показали, что в изучаемых нами соединениях азот диметиламиногруппы несет положительный эффективный заряд и, следовательно, не должен протонироваться при относительно невысоких концентрациях кислоты.

### Экспериментальная часть

Нами были определены константы кислотной ионизации десяти азометинов. Вычисления проводились на электронно-счетной машине М-20. Полученные результаты представлены в табл. 2, где вместо значений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  приведены более употребляемые в практике значения показателей кислотной ионизаций катионных кислот, сопряженных основанием. Интервальные значения даны с доверительной вероятностью 0,95.

Величины  $pK_a$  согласуются со значениями  $\pi$ -электронной плотности на атомах азота, рассчитанной по методу МО [14]. Из этих

Таблица 2

для некоторых азометинов общей формулы

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			
H	CH <sub>3</sub>	OH	COOH
3,68±0,11	3,45±0,04	3,10±0,05	2,88±0,17
3,46±0,11	5,13±0,03	5,51±0,03	5,47±0,03

данных видно, что первым протонизируется атом азота в кольце хинолина, а вторым — в азометиновой группе.

Авторы считают своим долгом выразить глубокую благодарность Б. А. Дунаю за большую помощь в вычислительной работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Гершунс, И. А. Растрепина. В кн.: «Азометины». Изд-во Ростовск. ун-та, 1967, стр. 224.
2. А. Л. Гершунс, И. А. Растрепина. «Тр. комиссии по аналит. хим. АН СССР», 17, (1969), стр. 175.
3. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. Изд-во «Химия», М.—Л., 1964.
4. К. Швабе. Основы техники измерения рН. Изд-во иностр. лит., М., 1962.
5. Р. Бейтс. Определение рН. Теория и практика. Изд-во «Химия», Л., 1968.
6. А. Альберт. В кн.: «Физические методы в химии гетероциклических соединений». Изд-во «Химия», Л., 1966.
7. Н. А. Измайлов. «Заводская лаборатория», 26, 29 (1960).
8. Т. В. Можарова, Н. А. Измайлов. «Ж. физ. хим.», 34, 1709, (1960).
9. Th. Shedlovsky. В кн.: «The Structure of Electrolytic solutions». NBS, New-York, London, 1959, стр. 268.
10. C. L. de Ligny, P. F. M. Luyks. Rec. trav. chim. 77, 154 (1958).
11. C. L. de Ligny, P. F. M. Luyks, M. Rehbach, A. A. Wieneke. Rec. trav. chim., 79, 669 (1960).
12. C. L. de Ligny, P. F. M. Luyks, M. Rehbach, A. A. Wieneke. Rec. trav. chim., 79, 713 (1960).
13. W. Y. Gelsema, C. L. de Ligny, A. G. Remijnse, H. A. Blejleven. Rec. trav. chim, 85, 647, (1966).
14. Л. Н. Савенкова, И. В. Кривошей, А. Л. Гершунс. См. статью в настоящем сборнике.
15. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. Изд-во иностр. лит., М., 1958.
16. Е. В. Бирон. Учение о газах и жидкостях. Госиздат, М.—П., 1923.
17. Y. T. Oiwa. J. Ph. chem. 60, 754 (1956).
18. М. П. Комар, Нгуен тинь Зунг «Докл. АН УРСР», 1965, стр. 622.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ  
4-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-2-НИТРОРЕЗОРЦИНА И 4-(5-СУЛЬФО-2-  
-ТИАЗОЛИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНА**

*А. А. Олейник, Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс*

Тиазольные азосоединения представляют большой интерес для химиков-аналитиков как металлоиндикаторы при комплексометрическом титровании и как спектрофотометрические реагенты при определении металлов Cd (II), Zn (II), Hg (II), UO<sub>2</sub> (II), Pd (II), Cu (II), Co (II), Ni (II), Pb (II), Bi (III), Th (IV) и других [1—7].

Нами синтезированы не описанные в литературе аналоги 4-(2-тиазолилазо)-резорцина: 4-(2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцин и 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-резорцин с целью исследования их аналитических свойств.

*Синтез реагентов и их очистка.* 2-Аминотиазол и 5-сульфо-2-амино-тиазол диазотировали по методике, описанной в [3, 8]. Полученные соли диазония сочетали с резорцином и 2-нитрорезорцином [8]. Продукты реакции хорошо выделяются из раствора после подкисления соляной кислотой. Их многократно перекристаллизовывали из этилового спирта и анализировали на азот, по Дюма. Результаты статистической обработки данных анализа показаны в табл. 1. Как видно из табл. 1, истин-

Таблица 1  
Результаты анализов на азот после очистки реагентов

Показатели	4-(2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцин	4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-резорцин
Число определений . . . . .	3	3
Среднее значение . . . . .	20,95%	13,89%
Дисперсия . . . . .	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Стандартное отклонение среднего результата . . . . .	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$3,39 \cdot 10^{-2}$
Критерий Стьюдента при $\alpha = 0,95$ . . . . .	3,182	3,182
Интервальное значение . . . . .	$20,95 \pm 0,21$	$13,89 \pm 0,1$
Теоретическое значение . . . . .	21,05%	13,90%

ное содержание азота укладывается в интервальные значения, полученные статистической обработкой, что указывает на достаточную чистоту реагентов.

*Изучение реагентов.* Предметом дальнейшего исследования явилось спектрофотометрическое определение некоторых физико-химических констант, без которых невозможно составление обоснованной и рациональной аналитической прописи.

Спектрофотометрический метод оказался наиболее пригодным, так как данные реагенты четко проявляют индикаторные свойства при из-



каждому процессу ступенчатой ионизации можно поставить в соответствие определенную ветвь кривой. Достаточное удаление друг от друга ветвей дает основание изолированно рассматривать упомянутые ступенчатые процессы.

Н. П. Комарь разработал метод расчета [9] констант и коэффици-

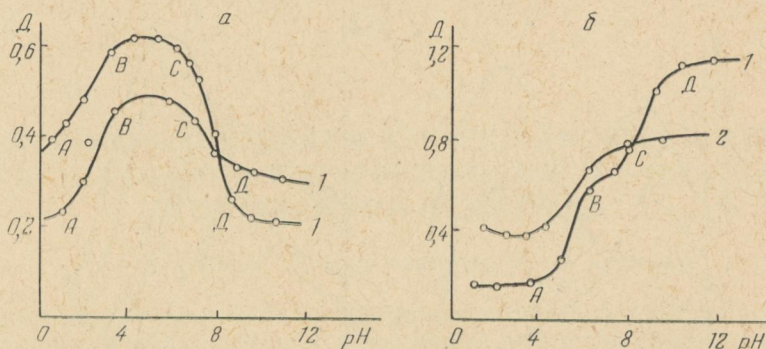


Рис. 2. а) Зависимость  $D$  —  $pH$  для растворов 4-(2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцина:

1 —  $\lambda = 450$  нм; 2 —  $\lambda = 420$  нм;  $C = 2,492 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $l = 1,00$  см;  $I = 0,2$ . Для расчетов использовались участки кривых АВ, СД.

б) Зависимость  $D$  —  $pH$  для растворов 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-резорцина:

1 —  $\lambda = 510$  нм; 2 —  $\lambda = 490$  нм;  $C = 5,02 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $l = 1,00$  см;  $I = 0,2$ . Для расчетов использовались участки кривых АВ, СД.

ентов молярного погашения реактива, если он ведет себя, как индикатор. Для расчета констант ионизации и коэффициентов молярного погашения предложены формулы

$$K = \frac{(D_i h_i - D_n h_n)(h_i - h_k) - (D_i - D_n)(D_i h_i - D_k h_k)}{(D_i - D_k)(h_i - h_n) - (D_i - D_n)(h_i - h_k)}; \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{Cl} \cdot \frac{(D_i - D_k)(D_i h_i - D_n h_n) - (D_i - D_n)(D_i h_i - D_k h_k)}{(h_i - h_n)(D_i - D_k) - (h_i - h_k)(D_i - D_n)}; \quad (2)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{Cl} \cdot \frac{D_i D_k h_n (h_i - h_k) + D_k D_n h_i (h_k - h_n) - D_i D_n h_k (h_i - h_n)}{(h_i - h_k)(D_i h_i - D_n h_n) - (h_i - h_n)(D_i h_i - D_k h_k)}. \quad (3)$$

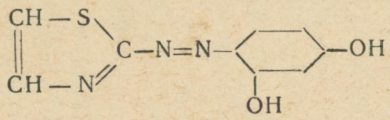
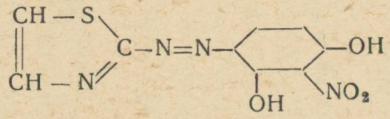
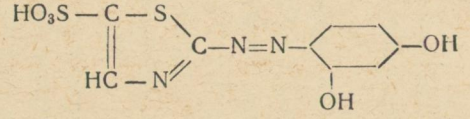
Для каждого реактива было взято по три отдельных навески, после растворения брали аликвоты, доводили буферным раствором до определенного объема и измеряли значения  $pH$  и оптической плотности при

Таблица 2

Зависимость  $D$  —  $pH$ : а) 4-(2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцина,  $C = 2,512 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda = 420$  нм, б) 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-резорцина,  $C = 2,045 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $\lambda = 510$  нм;  $I = 0,2$ ;  $l = 1,00$  см.

а	$pH$	1,48	1,80	2,45	2,85	3,20	7,04	7,57	7,97	8,59
	$D$	0,442	0,459	0,532	0,579	0,599	0,572	0,495	0,410	0,293
б	$pH$	4,47	5,00	5,46	5,94	7,83	8,28	8,63	9,05	9,58
	$D$	0,086	0,118	0,168	0,233	0,275	0,310	0,342	0,380	0,426

Значения констант кислотной ионизации реагентов и коэффициентов молярного погашения

Реагент	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	Форма реагента	$\epsilon_{\lambda}$ 420 н.м.	$\epsilon_{\lambda}$ 450 н.м.	$\epsilon_{\lambda}$ 510 н.м.
	$6,15 \pm 0,22$	$9,68 \pm 0,19$	—	—	—	—	—
	$2,44 \pm 0,10$	$7,93 \pm 0,04$	—	$H_2R$ $HR^-$ $R^{2-}$	$15970 \pm 440$ $25000 \pm 700$ $8850 \pm 250$	$7960 \pm 150$ $19270 \pm 200$ $11080 \pm 145$	— — —
	—	$5,85 \pm 0,04$	$8,72 \pm 0,03$	$H_2R^-$ $HR^{2-}$ $R^{3-}$	— — —	— — —	$3447 \pm 90$ $12528 \pm 440$ $20420 \pm 367$

оптимальных длинах волн (рис. 2). Для примера в табл. 2 приведены данные спектрофотометрических измерений, использованных при расчете. Каждая величина этой таблицы является средним из девяти замеров.

Результаты расчета по формулам 1, 2, 3 сведены в табл. 3, где для сравнения приведены данные для 4-(2-тиазолилазо)-резорцина, взятые из литературы [7].

Константа  $K_1$  для  $H_3R$  оптическими приемами, по-видимому, не может быть определена, так как отщепление протона от сульфогруппы не сказывается на значениях оптической плотности. Указанный процесс едва ли представит интерес для аналитиков, поскольку взаимодействие реагентов с металлоионами происходит при достаточно высоких рН.

Из табл. 3 видно, что введение нитрогруппы в остаток резорцина, как и следовало ожидать, усиливает кислотные свойства гидроксильных групп в бензольном кольце. Наличие сульфогруппы в тиазольном кольце незначительно влияет на свойства оксигрупп несмотря на цепь сопряжения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hnilčková, L. Sommer. *Talanta*, **13**, 667 (1966).
2. J. Minczewski, K. Kasiura. *Chemia analityczna*, **10**, 21 (1965).
3. S. B. Jensen. *Acta Chem. Scand.*, **14**, 927, (1960).
4. L. Sommer, V. M. Ivanov. *Talanta*, **14**, 171 (1967).
5. А. М. Бусев, В. М. Иванов, Л. С. Крысина. «Вестник МГУ», **1**, 80 (1968).
6. Y. Tashi, N. Nobuhisa, K. Akira. *Japan Analyst*, **7**, 496 (1958).
7. А. М. Бусев, В. М. Иванов, Л. С. Крысина. «Вестник МГУ», **3**, 80 (1968).
8. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже. Основные процессы синтеза красителей. Изд-во иностр. лит., М., 1957.
9. Н. П. Комарь. «Тр. н.-и. Ин-та химии и химического факультета ХГУ», **8**, 58 (1951).

## НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХАЛКОЛА

*Л. М. Грин, Л. М. Куценко, В. Ф. Лаврушин*

В литературе описан ряд ароматических  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных спиртов — производных халкола [1, 2].

Настоящая работа является продолжением наших исследований [3, 4, 5] по изучению возможных путей синтеза новых халколов, содержащих различные заместители.

Все спирты (см. таблицу) были получены восстановлением соответствующих халконов борогидридом натрия в метаноле и представляют собой (за исключением спирта X) кристаллические относительно устойчивые вещества. С серной кислотой они образуют более глубоко окрашенные растворы, чем исходные халконы.

## Экспериментальная часть

Исходные халконы получены кротоновой конденсацией соответствующих альдегидов и кетонов в спиртовой среде в присутствии 10% -ного раствора едкого натра [6].

Восстановление  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов проведено по методу [7] прибавлением 0,002 моль борогидрида натрия к 0,001 моль халкона в 20—40 мл метанола при перемешивании и охлаждении ледяной водой. После часовой выдержки к охлажденной льдом с солью реакционной смеси добавляли 20—40 мл 1 N раствора едкого натра. Выпавший осадок промывали водой и перекристаллизовывали из смеси петролейного и диэтилового эфира.

Спирты I—VIII получены также восстановлением изопропилатом алюминия [8] и идентифицированы с помощью *n*-нитробензоатов. Близкие по температурам плавления изомерные спирты дают депрессию при плавлении в смешанной пробе между собой и с исходными халконами. Состав и строение полученных спиртов подтверждены элементарным анализом, определением числа активных атомов водорода, по Терентьеву, ИК- (таблетки KBr) и ПМР-спектрами.

Таблица новых

Спирт	Название спирта	Исходные халконы	T <sub>пл</sub> спирта	Выход
I	1-(4-толил)-3-(4-бифенилил)-пропен-1-ол-3	4-Метил-4'-фенилхалкон	91—92°	45
II	1-(4-бифенилил)-3-(4-толил)-пропен-1-ол-3	4-Фенил-4'-метилхалкон	116—117	50
III	1-(4-метоксифенил)-3-(4-бифенилил)-пропен-1-ол-3	4-Метокси-4'-фенилхалкон	91—93	50
IV	1-(4-бифенилил)-3-(4-метоксифенил)-пропен-1-ол-3	4-Фенил-4'-метоксихалкон	99—101	45
V	1-(4-хлорфенил)-3-(4-бифенилил)-пропен-1-ол-3	4-Хлор-4'-фенилхалкон	92—94	43
VI	1-(4-бифенилил)-3-(4-хлорфенил)-пропен-1-ол-3	4-Фенил-4'-хлорхалкон	101—103	45
VII	1-(4-нитрофенил)-3-(4-бифенилил)-пропен-1-ол-3	4-Нитро-4'-фенилхалкон	134—135	60
VIII	1-(4-бифенилил)-3-(4-нитрофенил)-пропен-1-ол-3	4-Фенил-4'-нитрохалкон	159—160	56
IX	1-(2, 4-диметоксифенил)-3-фенилпропен-1-ол-3	2,4-Диметоксихалкон	69—70	40
X	1-фенил-3-(2, 4-диметоксифенил)-пропен-1-ол-3	2', 4'-Диметоксихалкон	Масло	80
XI	1-(2, 4-диметоксифенил)-3-(4-толил)-пропен-1-ол-3	2,4-Диметокси-4'-метилхалкон	103—104	48
XII	1-(4-толил)-3-(2, 4-диметоксифенил)-пропен-1-ол-3	4-Метил-2', 4'-диметоксихалкон	67—68	50
XIII	1-(2, 4-диметоксифенил)-3-(4-метоксифенил)-пропен-1-ол-3	2,4,4'-Триметоксихалкон	82—83	40
XIV	1-(4-метоксифенил)-3-(2, 4-диметоксифенил)-пропен-1-ол-3	2', 4', 4'-Триметоксихалкон	66—67	46
XV	1-(2, 4-диметоксифенил)-3-(4-дифенилил)-пропен-1-ол-3	2,4-Диметокси-4'-фенилхалкон	114—115	60
XVI	1-(4-дифенилил)-3-(2, 4-диметоксифенил)-пропен-1-ол-3	4-Фенил-2', 4'-диметоксихалкон	121—122	65
XVII	1-(2, 4-диметоксифенил)-3-(4-хлорфенил)-пропен-1-ол-3	2,4-Диметокси-4'-хлорхалкон	106—107	28
XVIII	1-(4-хлорфенил)-3-(2, 4-диметоксифенил)-пропен-1-ол-3	4-Хлор-2', 4'-диметоксихалкон	98—99	50
XIX	1-(2, 4-диметоксифенил)-3-(4-нитрофенил)-пропен-1-ол-3	2,4-Диметокси-4'-нитрохалкон	100—101	28
XX	1-(4-нитрофенил)-3-(2, 4-диметоксифенил)-пропен-1-ол-3	4-Нитро-2', 4'-диметоксихалкон	102—103	35

Примечание. Найденное число активных атомов водорода, по Терентьеву

## производных халкола

Найдено, %			N	Брутто формула	Вычислено, %				$\nu_{OH}^{cm^{-1}}$
C	H	Cl			C	H	Cl	N	
88,13	6,80	—		$C_{22}H_{20}O$	88,00	6,67	—	—	3320
88,10	6,71	—		$C_{22}H_{20}O$	88,00	6,67	—	—	3430
87,91	7,02	—		$C_{22}H_{20}O$	88,00	6,67	—	—	3430
87,94	6,68	—		$C_{22}H_{20}O$	88,00	6,67	—	—	3430
83,77	6,15	—		$C_{22}H_{20}O_2$	83,55	6,33	—	—	3350
83,47	6,31	—		$C_{22}H_{20}O_2$	83,55	6,33	—	—	3350
83,76	6,31	—		$C_{22}H_{20}O_2$	83,55	6,33	—	—	3360
83,30	6,38	—		$C_{22}H_{20}O_2$	83,55	6,33	—	—	3360
78,76	5,64	11,04	—	$C_{21}H_{17}ClO$	78,75	5,31	11,09	—	3360
78,58	5,68	11,07	—	$C_{21}H_{17}ClO$	78,75	5,31	11,09	—	3360
78,95	5,49	11,12	—	$C_{21}H_{17}ClO$	78,75	5,31	11,09	—	3390
78,45	5,40	10,97	—	$C_{21}H_{17}ClO$	78,75	5,31	11,09	—	3390
76,29	5,32	—	4,19	$C_{21}H_{17}NO_3$	76,13	5,13	—	4,24	3565
76,29	5,25	—	4,36	$C_{21}H_{17}NO_3$	76,13	5,13	—	4,24	3565
76,67	5,28	—	4,21	$C_{21}H_{17}NO_3$	76,13	5,13	—	4,24	3540
76,40	5,25	—	4,34	$C_{21}H_{17}NO_3$	76,13	5,13	—	4,24	3540
76,08	6,78	—	—	$C_{17}H_{18}O_3$	75,54	6,67	—	—	3425
75,76	6,76	—	—	$C_{17}H_{18}O_3$	75,54	6,67	—	—	3425
75,98	6,78	—	—	$C_{17}H_{18}O_3$	75,54	6,67	—	—	3475
75,46	6,72	—	—	$C_{17}H_{18}O_3$	75,54	6,67	—	—	3475
76,08	6,56	—	—	$C_{18}H_{20}O_3$	76,07	7,04	—	—	3385
76,65	6,78	—	—	$C_{18}H_{20}O_3$	76,07	7,04	—	—	3385
76,51	6,94	—	—	$C_{18}H_{20}O_3$	76,07	7,04	—	—	3385
76,20	6,30	—	—	$C_{18}H_{20}O_3$	76,07	7,04	—	—	3385
71,98	6,36	—	—	$C_{18}H_{20}O_4$	72,01	6,68	—	—	3370
72,45	6,64	—	—	$C_{18}H_{20}O_4$	72,01	6,68	—	—	3370
72,51	6,36	—	—	$C_{18}H_{20}O_4$	72,02	6,68	—	—	3285
72,47	6,35	—	—	$C_{18}H_{20}O_4$	72,02	6,68	—	—	3285
79,91	6,80	—	—	$C_{23}H_{22}O_3$	79,77	6,36	—	—	3320
79,71	6,34	—	—	$C_{23}H_{22}O_3$	79,77	6,36	—	—	3320
79,86	6,53	—	—	$C_{23}H_{22}O_3$	79,77	6,36	—	—	3360
79,32	6,26	—	—	$C_{23}H_{22}O_3$	79,77	6,36	—	—	3360
—	—	11,93	—	$C_{17}H_{17}ClO_3$	66,99	5,58	11,68	—	3365
—	—	11,69	—	$C_{17}H_{17}ClO_3$	66,99	5,58	11,68	—	3365
—	—	12,03	—	$C_{17}H_{17}ClO_3$	66,99	5,58	11,68	—	3373
—	—	12,00	—	$C_{17}H_{17}ClO_3$	66,99	5,58	11,68	—	3373
—	—	—	4,35	$C_{17}H_{17}NO_5$	64,76	5,39	—	4,44	3365
—	—	—	4,53	$C_{17}H_{17}NO_5$	64,76	5,39	—	4,44	3365
—	—	—	4,49	$C_{17}H_{17}NO_5$	64,76	5,39	—	4,44	3370
—	—	—	4,67	$C_{17}H_{17}NO_5$	64,76	5,39	—	4,44	3370

( $H_{ак} = 0,89-1,10$ ), соответствует вычисленному ( $H_{ак} = 1$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Davey, J. Heurle. J. Chem. Soc., 4978 (1964).
  2. H. Barton, Ch. Ingold, J. Chem. Soc., 904 (1928). Zbl; 1928, II, 41.
  3. В. Ф. Лаврушин, Л. М. Куценко, Л. М. Грин. «Ж. орг. хим.», 3, 72 (1967).
  4. В. Ф. Лаврушин, Л. М. Куценко, Л. М. Грин. «Укр. хим. ж.», 34, 273 (1968).
  5. В. Ф. Лаврушин, Л. М. Куценко, Л. М. Грин, И. Я. Литвин. «Укр. хим. ж.», 34, 413 (1968).
  6. Синтезы органических препаратов. Изд-во иностр. лит., сб. 1, 77 (1949).
  7. G. Hesse, P. Thieme. Ann., 686, 64 (1965).
  8. А. Л. Уайлдс. Органические реакции. Изд-во иностр. лит., сб. II, 194 (1950).
-

## УФ- и ИК-СПЕКТРЫ 1,5-ДИФЕНИЛПЕНТАДИЕНОНОВ

*Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко,  
В. Ф. Лаврушин*

УФ- и ИК-спектры некоторых метоксипроизводных 1,5-дифенилпентадиенонов изучались различными авторами [1—3], однако представляет интерес рассмотрение этих соединений в систематическом ряду. С этой целью нами был синтезирован и исследован ряд метоксипроизводных 1,5-дифенилпентадиенонов.

## Экспериментальная часть

Вещества для исследования были получены и очищены по литературным методикам. Некоторые производные получены нами и описаны в [4]. Электронные спектры измерялись на саморегистрирующем спектрофотометре японской фирмы Хитачи в растворе гексана и изобутиловом спирте при концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л и толщине слоя 1 см.

ИК-спектры измерялись на спектрофотометрах UR—10 и UR—20M. Для этого использовались таблетки из бромистого калия, раствор четыреххлористого углерода (в области  $600—1800$  см<sup>-1</sup>) и раствор хлороформа (в области  $1500—1750$  см<sup>-1</sup>) при концентрации  $5—6 \cdot 10^{-2}$  моль/л и толщине слоя 0,1 см.

Как уже отмечалось [4], растворимость в бензоле изученных соединений значительно уменьшается с увеличением числа метоксигрупп в молекуле кетона. Аналогичная картина наблюдается и для растворов четыреххлористого углерода, вследствие чего не удалось измерить ИК-спектры некоторых соединений.

## Анализ результатов

Как следует из результатов измерений электронных спектров (см. таблицу),  $\lambda_{\max}$  длинноволновой полосы поглощения всегда больше в спиртовом растворе. Разность  $\lambda_{\max}$  между спиртовым и гексановым растворами для одного и того же соединения составляет 7—42 нм. Такой bathochromный сдвиг, как и в случае производных халкона [5—8], по видимому, можно объяснить образованием водородной связи.

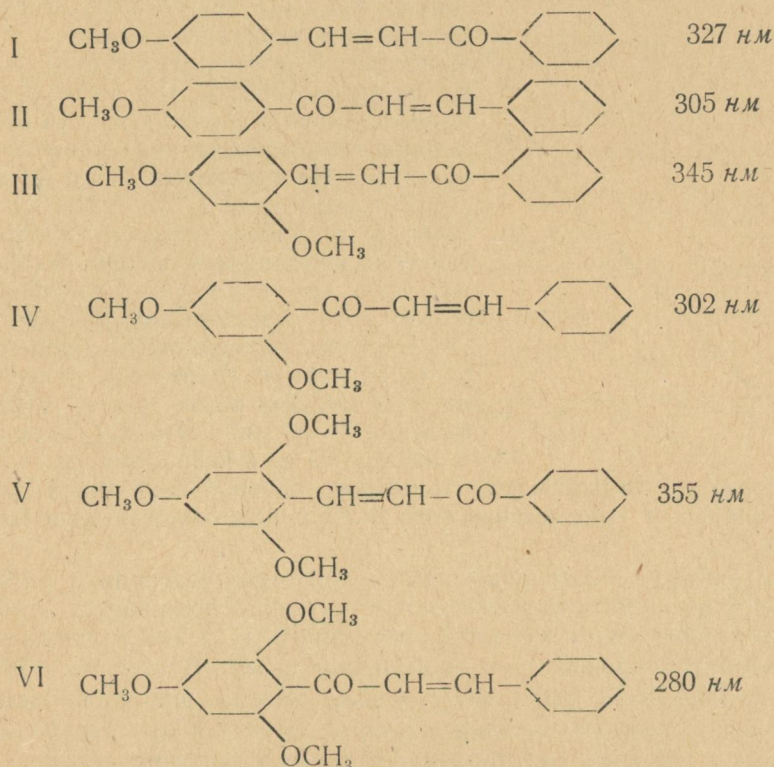
Сопоставляя изомерные дибензальацетоны, видим, что разность  $\lambda_{\max}$  длинноволновых полос поглощения гексанового и спиртового растворов составляет 0—28 нм и 6—47 нм соответственно. Наибольшая разность отмечена для гексанового (28 нм) и спиртового растворов (47 нм) 2, 4, 6-производных. Вероятно, это можно объяснить тем, что, с одной стороны,  $\lambda_{\max}$  XVI-кетона сдвинут в коротковолновую область вследствие пространственного эффекта двух *o, o*-метоксигрупп, а с другой,  $\lambda_{\max}$  XV-кетона сдвинут bathochromно под влиянием 2, 4, 6-триметоксифенильного радикала вследствие большего сопряжения между замещенным бензольным кольцом и карбонильной группой. Подобное явле-

## УФ- и ИК-спектры метоксипроизводных 1,5-дифенилпентадиенов

Номер соединения	Кетоны	$\lambda_{\text{max}}$ , <i>нм</i>		$\nu$ , <i>см<sup>-1</sup></i>			$f \cdot 10^3$ , <i>дин/см</i>	
		Гексан	Спирт	КВг	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>		
I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_5$	317	325	1652	1662	1690	1670	11,54
II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CH=CH—CO—C}_6\text{H}_5$	327	344	1662	1668	1675	—	11,34
III	$4\text{—(CH}_3\text{O)—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—CH=CH—CO—C}_6\text{H}_5$	352	369	1655	1665	1675	1655	11,34
IV	$4\text{—(CH}_3\text{O)—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_5$	335	350	1670	1660	1670	—	11,27
V	$4\text{—(CH}_3\text{O)—C}_6\text{H}_4\text{—CO—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_5$	331	344	1650	1663	1670	—	11,27
VI	$4\text{—(CH}_3\text{O)—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—(OCH}_3\text{)—4}$	247	362	1660	1658	1685	1670	11,47
VII	$4\text{—(CH}_3\text{O)—C}_6\text{H}_4\text{—CO—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—(OCH}_3\text{)—4}$	348	368	1660	1662	1670	—	11,27
VIII	$2, 4\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CH=CH—CH=CH—CO—C}_6\text{H}_5$	340	362	1658	1668	1680	1655	11,40
IX	$2, 4\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CO—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_5$	340	347	1652	1650	1670	—	11,27
X	$2, 4\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CH=CH—CH=CH—CO—C}_6\text{H}_4\text{—(OCH}_3\text{)—4}$	338	358	1648	1665	1670	—	11,27
XI	$2, 4\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CH=CH—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—(OCH}_3\text{)—4}$	350	370	1668	1665	1680	1665	11,40
XII	$2, 4\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CO—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—(OCH}_3\text{)—4}$	347	368	1645	1665	1670	—	11,27
XIII	$2, 4\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CH=CH—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_3\text{—(OCH}_3\text{)}_2\text{—2, 4}$	334	354	1668	1655	—	—	—
XIV	$2, 4\text{—(CH}_3\text{O)}_2\text{—C}_6\text{H}_3\text{—CO—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_3\text{—(OCH}_3\text{)}_2\text{—2, 4}$	343	362	1645	1655	1670	—	11,27
XV	$2, 4, 6\text{—(CH}_3\text{O)}_3\text{—C}_6\text{H}_2\text{—CH=CH—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_5$	344	377	1670	1690	1700	1665	11,68
XVI	$2, 4, 6\text{—(CH}_3\text{O)}_3\text{—C}_6\text{H}_2\text{—CO—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_5$	316	330	1670	1650	1675	—	11,34
XVII	$2, 4, 6\text{—(CH}_3\text{O)}_3\text{—C}_6\text{H}_2\text{—CH=CH—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—(OCH}_3\text{)—4}$	343	385	1668	1652	1660	—	11,13
XVIII	$2, 4, 6\text{—(CH}_3\text{O)}_3\text{—C}_6\text{H}_2\text{—CO—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—(OCH}_3\text{)—4}$	335	353	1642	—	1670	—	11,27
XIX	$2, 4, 6\text{—(CH}_3\text{O)}_3\text{—C}_6\text{H}_2\text{—CH=CH—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_3\text{—(OCH}_3\text{)}_2\text{—2, 4}$	350	370	1662	—	1662	—	11,16
XX	$2, 4, 6\text{—(CH}_3\text{O)}_3\text{—C}_6\text{H}_2\text{—CO—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_3\text{—(OCH}_3\text{)}_2\text{—2, 4}$	327	347	1648	—	1662	—	11,16
XXI	$2, 4, 6\text{—(CH}_3\text{O)}_3\text{—C}_6\text{H}_2\text{—CH=CH—CO—CH=CH—C}_6\text{H}_2\text{—(OCH}_3\text{)}_3\text{—2, 4, 6}$	350	370	1640	—	—	—	—

ние наблюдается в случае арилзамещенных этиленовых спиртов в этаноле [9].

Интересно, что то же установлено и для аналогичных метоксипроизводных халкона:



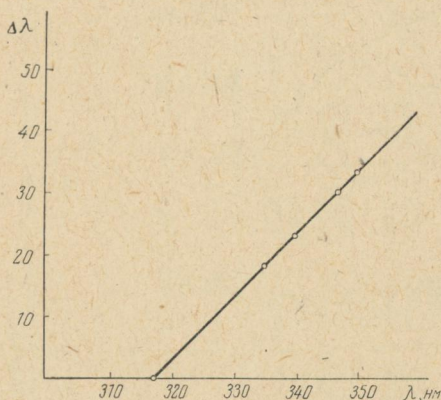
Если для халконов I, III, V максимум длинноволновой полосы гексанового раствора при введении *o*-метоксигруппы сдвигается в красную область, а при введении второй *o*-метоксигруппы — в том же направлении, но на меньшую величину, то для II, IV, VI введение первой *o*-метоксигруппы почти не сказывается на положении максимума, а от введения второй *o*-метоксигруппы последний даже смещается в голубую область по сравнению с самим халконом. По-видимому, это различие в соответствующих рядах 1,5-дифенилпентадиенонов и халконов связано со стерическими препятствиями, возникающими при близком расположении карбонильной группы к бензольному кольцу с заместителями в *o*-положениях.

На рисунке показана линейная зависимость между смещением длинноволновой полосы поглощения и числом метоксигрупп в молекуле кетона.

Из приведенных в таблице данных видно, что частота карбонильной полосы для твердой фазы лежит в интервале 1640—1670  $см^{-1}$ . Ее интенсивность, как правило, ниже интенсивности частот двойной связи. Для IV и VI-кетонов наблюдается две частоты карбонильной группы.

Для всех метоксипроизводных характерна полоса неплоских деформационных колебаний атомов виниленовой группы, имеющей транс-расположение заместителей [10]. Она смещена так же, как и в случае производных халкона [5], до 990—1020  $см^{-1}$ , по-видимому, вследствие сопряжения с карбонильной группой и замещенным бензольным коль-

цом. В растворе четыреххлористого углерода найдены частоты *S*-цис-изомеров (большие частоты) для всех исследованных соединений, кроме XIII и XVI, которые не обнаружены из-за плохой растворимости их в четыреххлористом углероде, а также частоты *S*-транс-изомеров для соединений I, III, IV, VI, VIII, XI и XV.



Интересно отметить, что во всех случаях частоты *S*-цис-изомера всегда больше по интенсивности, чем *S*-транс-изомеров. Однако в случае I, IV, VI и XI-кетонов соотношение интенсивностей обратное. На основании этого можно сделать вывод, что I, IV, VI и XI-кетоны в растворе четыреххлористого углерода находятся в *S*-транс-конформации, в то время как *S*-цис-форма присутствует в небольшом количестве.

Частоты карбонильной полосы в растворе четыреххлористого углерода во всех случаях выше, чем в твердой фазе на 3—30  $см^{-1}$ . Это наблюдалось и на других  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонах и объясняется, по-видимому, снижением силовой постоянной связи  $C=O$  под влиянием кристаллического поля и ослаблением дипольной ориентации [11].

При переходе от растворов четыреххлористого углерода к растворам в хлороформе частота карбонильной группы понижается до 5—28  $см^{-1}$ , что соответствует литературным данным [11]. Такое понижение можно объяснить образованием водородной связи. В области 1590—1620  $см^{-1}$  наблюдается интенсивная узкая, иногда широкая частота двойной связи, положение которой почти не меняется при переходе от твердой фазы в таблетках из бромистого калия к раствору четыреххлористого углерода и хлороформа. Известно, что связь  $X-Y$  можно рассматривать как пружину, соединяющую массы  $m_x$  и  $m_y$ . Если считать, что возвращающая сила прямо пропорциональна величине смещения от положения равновесия, то в соответствии с законом Гука можно записать

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_i}},$$

где  $\nu$  — частота валентных колебаний в  $см^{-1}$ ;  $c$  — скорость света;  $m_i$  — приведенная масса;  $f$  — силовая постоянная. Решая это уравнение относительно  $f$ , получим

$$f = 4\pi^2 c^2 m_i \nu^2.$$

Эти данные приведены в таблице.

Величина  $f$ , как известно, имеет порядок  $5 \cdot 10^5$   $дин/см$  для одинарной связи. Полученные нами данные вдвое больше этой величины, что согласуется с теорией [12].

Кроме того, как показывают данные для раствора четыреххлористого углерода, эта величина колеблется в небольших пределах (11, 11—13,  $68 \cdot 10^5$ ), что соответствует малым структурным изменениям в молекуле исследуемого 1,5-дифенилпентадиенона.

## ЛИТЕРАТУРА

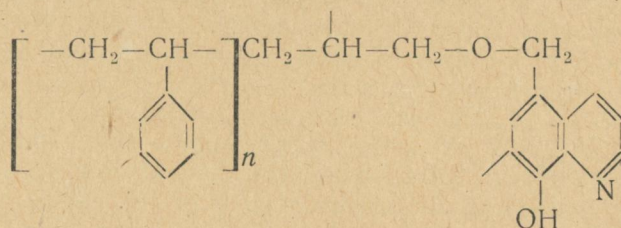
1. H. Stobbe. Ann. 404, 49 (1914).
2. P. Pfeiffer. Organische Molekulverbindungen. Stuttgart (1922).
3. Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко, В. Ф. Лаврушин. «Ж. органич. хим.» (в печати).
4. В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод. «Ж. органич. хим.», 1, 1220 (1965).
5. В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко. «Ж. общ. хим.» (в печати).
6. В. Ф. Лаврушин, В. Н. Толмачев, Л. А. Сняговская. «Ж. общ. хим.», 35, 1730 (1965).
7. Н. Д. Трусевич, В. Н. Толмачев, В. Ф. Лаврушин. «Ж. общ. хим.», 36, 46 (1966).
8. С. В. Цукерман, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин. «Ж. общ. хим.», 37, 364 (1967).
9. Braude, Jones, Stern. J. Chem. Soc., 1950, 793.
10. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., М., 1963.
11. И. Джонс, К. Сандорфи. Применение спектроскопии в химии. Изд-во иностр. лит., М., 1959.
12. Ж. Леконт. Инфракрасное излучение. Физматгиз, М., 1958.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ ОКСИХИНОЛЯТНУЮ ГРУППИРОВКУ**

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СМОЛЫ**

*Н. Н. Орлова, В. Н. Толмачев*

В предыдущей работе [1] нами были описаны результаты исследования кислотных свойств смол, полученных конденсацией 8-оксихинолина с формальдегидом и сшитых резорцином или фенолом. Продолжая изучение свойств высокомолекулярных соединений, содержащих комплексообразующую оксихинолятную группировку, мы исследовали кислотные свойства смолы полимеризационного типа, полученной путем сополимеризации стирола и дивинилбензола с 5-аллилоксиметил-8-хинолинолом в присутствии перекиси бензоила. Предполагаемая структура синтезированного полимера следующая:



5-Аллилоксиметил-8-хинолинол синтезирован по методике [2] в две стадии. Этот мономер способен вступать в реакцию сополимеризации со стиролом в присутствии перекисных радикалов с образованием линейных легко растворимых продуктов [3]. Для получения нерастворимого полимера мы вводили в реакцию дивинилбензол. Взаимодействие самого 5-аллилоксиметил-8-хинолинола с дивинилбензолом не приводит к желаемому результату. Лишь в присутствии большого количества стирола и дивинилбензола образуются твердые продукты (табл. 1). Эти продукты измельчали, отбирали фракцию 0,25—0,50 мм, промывали бензолом, спиртом, 5%-ным раствором соляной кислоты, тщательно отмывали водой и сушили на воздухе. В подготовленных таким способом образцах определяли содержание азота, статическую обменную емкость (СОЕ) в 0,1 N растворе едкого натра [4] и поглощение ионов меди при рН 10 из аммиачного буферного раствора. Оказалось, что оптимальными являются условия, приведенные в строке 6 табл. 1. Эти условия были использованы для синтеза вещества, подлежащего дальнейшему испытанию.

Синтезированное вещество нерастворимо в обычных органических растворителях и в водных растворах кислот и щелочей; оно не плавится. Воздушно-сухой образец содержит около 6% влаги.

Таблица 1

Сравнительные свойства продуктов сополимеризации при разных условиях синтеза

№ п/п.	5-Аллил-оксиметил-8-хинолинол, моль	Стирол, моль	Дивинил-бензол, мол. %	%N	СОЕ	Поглощение $\text{Cu}^{2+}$ , рН 10	Примечание
1	1	0,5	2	—	—	—	Твердый продукт не образуется
2	1	0,5	5	—	—	—	
3	1	0,5	10	—	—	—	
4	1	0,5	15	—	—	—	То же
5	1	0,5	20	1,8	0,3	0,2	Полимер выделяется
6	1	1	12	0,7	0,8	0,4	То же
7	1	1	25	1,4	0,2	0	" "
8	1	1	50	1,9	0,2	0	" "

Для исследования кислотных свойств полимера был применен потенциометрический метод [5]. На основании результатов титрования была рассчитана зависимость емкости ( $g$ ) полимера от рН среды и сделана попытка вычислить значение рК диссоциации кислотной группы с помощью известного уравнения

$$\text{pH} = \text{pK} + n \lg [\alpha(1 - \alpha)], \quad (1)$$

где  $\alpha = g/\text{СОЕ}_{\text{max}}$ . Максимально возможную емкость, обусловленную наличием кислотных групп, определяли по формуле

$$\text{СОЕ}_{\text{max}} = \frac{C_N \cdot 1000}{100 \cdot 14} = \frac{10 \cdot C_N}{14} \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}, \quad (2)$$

где  $C_N$  — найденное количество азота (в %), эквивалентное содержанию обменного водорода гидроксильных групп. Кривая титрования и график функции (1) для данной полимеризационной смолы (ПС) представлены на рис. 1 и 2 соответственно. На рис. 2 для сравнения даны также графики функции (1) исследованных ранее поликонденсационных оксихинолятных смол, содержащих различные количества сшивающих агентов — резорцина (ПОРФ-I, ПОРФ-II) или фенола (ПОФФ-I, ПОФФ-II).

Были проведены эксперименты по исследованию поглощения ионов некоторых металлов из водных растворов их солей и из аммиачного буферного раствора с рН 10. Результаты представлены в табл. 2; для сравнения там же показаны свойства смол ПОРФ-I и ПОФФ-I.

Кривые на рис. 1 и 2 позволяют отнести полимеризационный сополимер, как и изученные ранее поликонденсационные смолы, к слабым высокомолекулярным кислотам. Для ПС зависимость (1) удовлетворительно описывается уравнением прямой линии (рис. 2). Значение рК было рассчитано по способу наименьших квадратов и оказалось равным  $10,8 \pm 0,3$ .

Следует отметить, что найденная таким методом величина рК отличается от величины рК<sub>0</sub>, характеризующей непосредственно процесс диссоциации кислотной группы, на ряд слагаемых, учитывающих влия-

ние электростатического поля макроиона на активности подвижных ионов, ионообменный процесс замещения  $H_3O^+$ -ионов в ионите на ионы  $Na^+$ , а также гидростатическое давление в порах ионита [6]. Для ПС изменение этих величин при изменении степени нейтрализации таково,

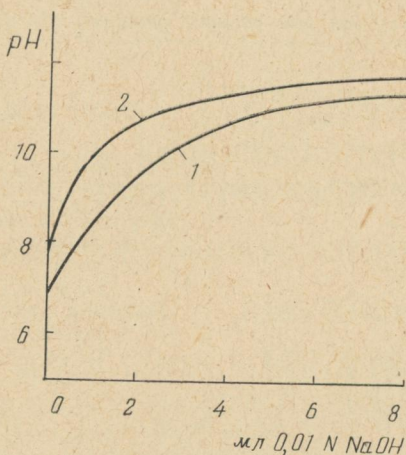


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования (1—ПС, 2—холостой опыт).

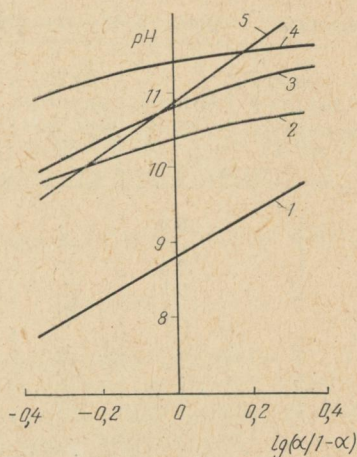


Рис. 2. Зависимость  $pH = [lg(\alpha/1-\alpha)]$  для 1—ПОРФ-I, 2—ПОРФ-II, 3—ПОФФ-I, 4—ПОФФ-II 5—ПС.

что сохраняется прямолинейная зависимость  $pH$  от  $lg[\alpha(1-\alpha)]$  (рис. 2). Этот факт, однако, не позволяет отождествлять величины  $pK$  и  $pK_0$ , так как возможно симбатное изменение дополнительных членов с изменением  $lg[\alpha(1-\alpha)]$ , не влияющее на прямолинейный характер зависи-

Таблица 2  
Некоторые физико-химические характеристики полимеризационной и поликонденсационных смол

Сорбент	N %	СОЕ		pK	Поглощение $Me^{n+}$ , мг·экв/г						
		расч.	эксп.		pH < 7				pH 10		
					$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cd^{2+}$
ПС . . . . .	0,7	0,5	0,8	$10,8 \pm 0,3$	0,15	0,1	0,1	0,35	0,4	0,2	0,2
ПОРФ-1 . . .	1,2	7,3	5,2	8,8	0,4	0,4	—	—	1,7	0,9	—
ПОФФ-1 . . .	3,0	7,5	2,4	10,8	0,4	0,4	—	—	1,5	1,6	—

мости (1). Предположив, что вклад, вносимый дополнительными слагаемыми, невелик, можно считать, что величина  $pK$  высокомолекулярной кислоты близка по порядку к значению  $pK$  для 8-оксихинолина, равному 9,8. В отличие от поликонденсационных смол найденная величина  $pK$  для полимеризационного сополимера (10,8) характеризует оксигруппы только одного типа, а именно, содержащиеся в ядре 8-оксихинолина.

Синтезированная смола поглощает ионы металлов из растворов их солей (табл. 2), что подтверждает наличие обменного водорода,

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, Н. Н. Орлова. «Ж. высокомолекулярных соединений» **115**, 284 (1969).
  2. Л. И. Аристов, Г. Г. Серебрянская. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. II, М., 1964.
  3. Л. И. Аристов, Г. Г. Серебрянская. Докл. II межвузовск. конференции по химии органических комплексных соединений. Изд-во Томск. ун-та, 1963.
  4. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, М., 1960.
  5. Теоретическое и практическое руководство к лабораторным работам по физической химии, под ред. Б. П. Никольского. Изд-во ЛГУ, Л., 1967.
  6. Ионный обмен. Под. ред. Я. Маринского. Изд-во «Мир», М., 1968.
-

**РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗЕ,  
СОДЕРЖАЩЕЙ ОСТАТКИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ,  
o-АМИНОФЕНИЛАРСИНОВОЙ И АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТ**

*Л. В. Мирошник, В. Н. Толмачев*

Из селективных ионообменников определенный интерес представляют производные целлюлозы, содержащие химически связанные остатки иминодиуксусной (ЦИМДУ), o-аминофениларсиновой (ЦАФАР) и антраниловой (ЦАН) кислот [1]. Ранее нами были изучены кислотные свойства этих веществ, взаимодействие их с ионами некоторых металлов, а также сняты спектры диффузного отражения [2].

В настоящей работе исследуется возможность применения указанных выше производных целлюлозы для разделения ряда металлов в их смесях в динамических условиях. Для этого использовалась колонка с высотой слоя сорбента 40 мм, диаметром 10 мм. Скорость потока 0,2 мл/мин. Для работы готовились растворы хлоридов двухвалентной меди, кобальта, никеля, марганца, кадмия, цинка и трехвалентного железа с концентрацией 0,006 N квалификации х. ч. В колонку помещали 0,25 г предварительно набухшего сорбента в натриевой форме, затем пропускали раствор соли соответствующего металла и отбирали пробы по 5 мл. Концентрацию металла в выходных растворах определяли трилонометрически. В первой серии экспериментов были получены выходные кривые для каждого металла в отдельности, с помощью которых рассчитаны динамические обменные емкости (ДОЕ, мг·экв/г), а также коэффициенты использования (E) сорбента до проскока. Эти коэффициенты рассчитывали по формуле

$$E = \frac{V_0}{V_{\text{общ}}} 100\%, \tag{1}$$

где  $V_0$  — объем фильтрата до проскока,  $V_{\text{общ}}$  — общий объем фильтрата, прошедшего через колонку до полного насыщения сорбента ионами

Таблица 1

Me	ЦИМДУ			ЦАН			ЦАФАР		
	ДОЕ	E	СОЕ	ДОЕ	E	СОЕ	ДОЕ	E	СОЕ
Cu	0,26	10	0,15	0,52	14	0,3	0,15	0	0,08
Fe <sup>(III)</sup>	0,22	16	0,1	0,34	36	0,2	0,3	16	0,15
Co	0,23	13	0,15	0,44	25	0,3	0,19	0	0,1
Ni	0,21	7	0,18	0,56	14	0,4	0,1	0	0,04
Mn	0,37	55	0,27	0,48	14	0,36	0,14	0	0,07
Ca	0,17	0	0,11	0,49	8	0,35	0,16	33	0,1
Zn	0,18	0	0,14	0,52	0	0,4	0,28	16	0,15
Cd	0,22	0	0,13	0,52	0	0,4	0,12	0	0,1

данного металла. Из табл. 1 видно, что значения ДОЕ для разных металлов неодинаковы. Причиной этого может быть различие не только в средстве ионов металлов к сорбенту, но и в ионном составе исходных растворов, поскольку эксперименты проводились без использования бу-

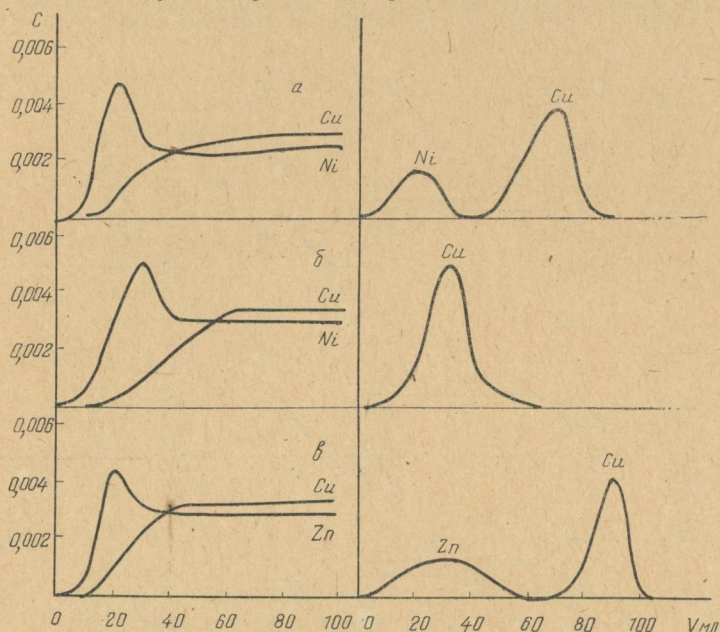
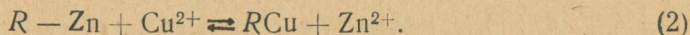


Рис. 1. Выходные кривые и элюаты для а — ЦАФАР, б — ЦАН, в — ЦИМДУ.

ферных растворов, кислот или каких-либо комплексообразующих веществ. Величина pH исходных растворов солей лежала в пределах 4—6, за исключением смеси медь—железо, где pH составляло 2—2,5. Наряду с определением ДОЕ параллельно из растворов солей такой же концентрации статическим методом находили величину обменной емкости (СОЕ, мг·экв/г). Значение ДОЕ во многих случаях превышает величину СОЕ, что объясняется меньшей степенью использования катионита в статических условиях.

Рассматривая приведенные в табл. 1 величины  $E$ , можно видеть, что эффективность использования сорбентов для различных ионов неодинакова. В следующих экспериментах исследовалась возможность разделения в смешанных растворах ионов Са—Cu, Са—Co, Са—Ni, Са—Cd, Са—Zn, а также Cu—Ni, Cu—Zn, Cu—Ca, Cu—Cd. Для этих систем получены выходные растворы и элюаты. Элюентами служили растворы соляной кислоты (0,03 N, 0,05 N). Суммарная концентрация металлов в смеси была равна 0,006 N. Опыты показали, что частичное разделение наблюдается для пар металлов Са—Cu (на ЦИМДУ), Са—Zn, Са—Ni (на ЦАН), Са—Cu, Са—Zn, Са—Ni (на ЦАФАР). Лучшие результаты получены для второй серии бинарных растворов. На рис. 1 приведены выходные кривые и элюаты для пар Cu—Ni и Cu—Zn на различных сорбентах.

Обращает на себя внимание наличие максимума на выходных кривых тех металлов, которые сопутствуют иону меди, что связано с меньшим сродством этих ионов к сорбентам и возможностью их вытеснения ионами меди [3]:



Из кривых рис. 1 видно, что разделения указанных ионов можно достигнуть на всех сорбентах. Элюаты, полученные при использовании сорбента ЦАН, вообще не содержат ионов никеля. Кроме рассмотренных выше смесей металлов, была изучена возможность разделения ионов в системе  $\text{Cu}^{2+}$ — $\text{Fe}^{3+}$ . Последняя представляет особый интерес,

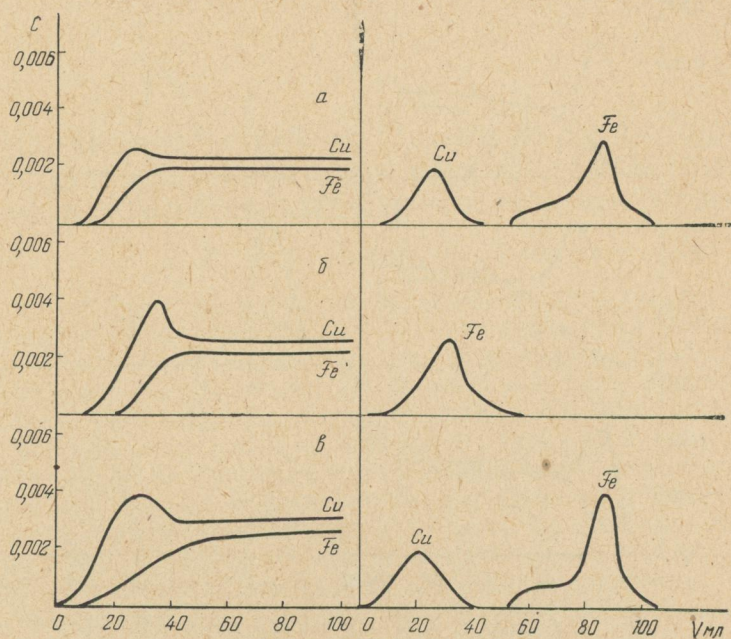
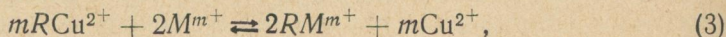


Рис. 2. Выходные кривые и элюаты для системы  $\text{Cu}^{2+}$ — $\text{Fe}^{3+}$ :  
а — ЦАФАР, б — ЦАН, в — ЦИМДУ.

поскольку исследуемые катиониты проявляют наибольшее сродство именно к этим ионам металлов. Выходные кривые и элюаты приведены на рис. 2. В этих экспериментах мы применили метод ступенчатого элюирования. В качестве элюентов были взяты растворы  $\text{NaNO}_3$  (0,005 N и 0,05 N) и  $\text{HCl}$  (от 0,003 N до 2 N). Как видно из рис. 2, здесь также наблюдается хорошее разделение ионов меди и железа, однако в этом случае проявляется большее сродство сорбента к ионам трехвалентного железа, в связи с чем на выходных кривых для ионов меди наблюдается максимум. На основании экспериментов по получению выходных растворов и элюированию по методике Горшкова [4] были рассчитаны концентрационные константы ( $K_{\text{Cu}}^M$ ) обмена ионов меди на другие ионы по уравнению



для которого

$$K_{\text{Cu}}^M = \frac{[\text{RM}^{m+}]^2 [\text{Cu}^{2+}]^m}{[\text{RCu}^{2+}]^m [\text{M}^{m+}]^2}. \quad (4)$$

В табл. 2 приведены результаты расчетов, которые показывают, что величины  $K_{\text{Cu}}^M$  возрастают в следующих рядах ионов металлов:

ЦИМДУ =  $\text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} \ll \text{Fe}^{3+}$ ; ЦАН =  $\text{Ni}^{2+} < \text{Cd}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} \ll \text{Fe}^{3+}$ ; ЦАФАР =  $\text{Ni}^{2+} < \text{Cd}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} \ll \text{Fe}^{3+}$ .  
Во всех случаях наибольшим сродством к сорбентам обладают ионы трех-

валентного железа, затем ионы меди. Такая же картина наблюдается для аналогичных низкомолекулярных комплексов [5]. Однако полного соответствия здесь нет, так как константы  $K_{Cu}^M$  получены для условий гетерогенных реакций, осложненных дополнительными процессами ионного

Таблица 2

Ионит	Система Cu : M	ДОО (мг·экв/г)		$K_{Cu}^M$
		$Cu^{2+}$	$M^{m+}$	
ЦИМДУ	Cu — Cd	0,21	0,1	0,45
	Cu — Ca	0,20	0,06	0,29
	Cu — Ni	0,21	0,05	0,22
	Cu — Zn	0,23	0,04	0,15
	Cu — Fe <sup>(III)</sup>	0,08	0,26	500
ЦАН	Cu — Cd	0,58	0,21	0,35
	Cu — Ca	0,59	0,22	0,37
	Cu — Ni	0,53	0,11	0,25
	Cu — Zn	0,50	0,18	0,39
	Cu — Fe <sup>(III)</sup>	0,00	0,25	велика
ЦАФАР	Cu — Zn	0,36	0,38	1,0
	Cu — Ni	0,22	0,03	0,13
	Cu — Fe <sup>(III)</sup>	0,08	0,38	250

обмена и возможностью образования координационных узлов различного строения. Кроме того, исследуемые нами производные целлюлозы наряду с содержанием основных комплексообразующих группировок по условиям синтеза содержат некоторое количество циануровой кислоты, способной образовывать дополнительные координационные связи.

Рассчитанные нами константы  $K_{Cu}^M$  характеризуют суммарный процесс взаимодействия ионов металлов с сорбентом, в связи с чем они определяют возможность разделения указанных выше пар катионов. Это хорошо видно на рис. 1 и 2. Большой интерес, в частности, представляет возможность использования вещества ЦАН, содержащего антралиновые группировки, для полного извлечения ионов меди из эквимольных растворов хлорида никеля или ионов железа из эквимольных растворов хлорида меди.

Таким образом, исследованные нами комплексообразующие производные целлюлозы (ЦИМДУ, ЦАН, ЦАФАР) могут быть использованы для разделения ряда ионов металлов в бинарных системах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрайт, З. А. Роговин. Ж. «Высокомолекулярные соединения», А 5, 1168, 1967.
2. В. Н. Толмачев, Л. В. Мирошник, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрайт. Ж. «Высокомолекулярные соединения», А 8, 1811, 1968.
3. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Е. С. Жупахина. Сб. «Исследование в области хроматографии». Изд-во АН СССР, 1950.
4. В. И. Горшков, Ю. З. Королев. «Вестник МГУ», 1, 16, 1966.
5. Stability constants, p. II, London, 1964.

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТИЛЬБЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРОЦЕССЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СО СТИРОЛОМ

А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская,  
В. Д. Безуглый

В связи с необходимостью аналитического определения *n*-хлор-, *n*-нитро-, *n*-этокси- и *n*-диметиламиностильбена в процессе сополимеризации со стиролом было исследовано поляррографическое поведение их в 90%-ном этаноле и диметилформамиде.

### Экспериментальная часть

Поляррографическое исследование проводили на саморегистрирующем поляррографе LP-60 с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-9}$  *a/дел* шкалы в термостатированной ячейке с внутренним анодом при 25° в атмосфере азота. Характеристики ртутного капельного электрода следующие:  $m = 513$  *мг/сек*,  $t = 12,5$  *сек* при  $H = 35$  *см* и  $E = 0$ .

Фоновыми электролитами служили растворы 0,02 *N*  $(C_2H_5)_4NJ$  в 90%-ном этаноле, 0,05 *N*  $(C_2H_5)_4NJ$  в диметилформамиде, 0,05 *N*  $(C_2H_5)_4NJ$  + 0,05 *моль/л* фенола в диметилформамиде. Стандартные растворы стильбена и его производных были приготовлены растворением навесок в смеси диоксан + этанол (20% диоксана) и в диметилформамиде. Растворители подвергались очистке [1]. *Транс*-изомеры производных стильбена были синтезированы Л. Я. Малкесом с сотрудниками [2].

### Результаты эксперимента

Изученные производные стильбена образуют хорошо выраженные поляррографические волны как в 90%-ном этаноле, так и в диметилформамиде. Линейная зависимость величин предельного тока как от концентрации, так и от  $\sqrt{H}$  ( $H$  — высота столба ртути в *см*) говорит о диффузионном характере тока. В табл. 1 приведены поляррографические константы производных стильбена.

Коэффициенты диффузии производных стильбена, необходимые для расчета числа электронов  $n$ , были определены из коэффициентов диффузии стильбена в диметилформамиде ( $11,7 \cdot 10^{-6}$  *см<sup>2</sup>/сек* при 25°С) [3] и 2-хлорнафталина в 80%-ном этаноле ( $7,9 \cdot 10^{-6}$  *см<sup>2</sup>/сек* при 25°С) [4].

Как видно из табл. 1, при восстановлении *n*-этокси- и *n*-диметиламиностильбена в диметилформамиде образуются по две одноэлектронные волны, как и у стильбена. Следовательно, механизм их восстановления такой же, как и у стильбена в диметилформамиде [5]. Восстанов-

лению *n*-этокси- и *n*-диметиламиностильбена как в 90%-ном этаноле, так и в диметилформамиде в присутствии 0,05 моль/л фенола соответствует одна двухэлектронная волна,  $E_{1/2}$  которой незначительно сдвинуто в положительную область потенциалов по сравнению с  $E_{1/2}$  пер-

Таблица 1

Потенциалы полуволн, константы диффузионного тока и *n* по уравнению Ильковича для стильбена и его производных в различных средах

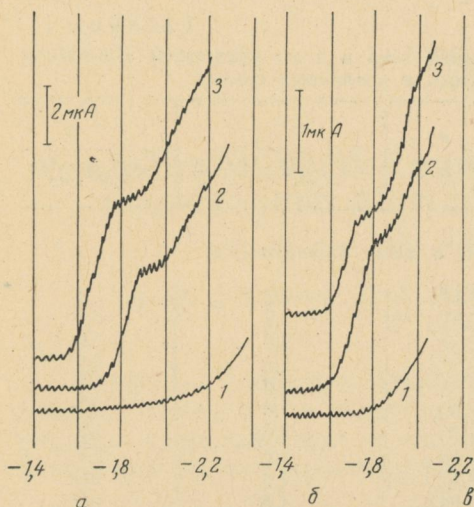
Соединение	$E_{1/2}$ , в отн. н. к. э.	$k = \frac{id}{m^{2/3} \tau^{1/6} C}$	$n = \frac{k}{605D^{1/2}}$
Фон—0,05 <i>N</i> раствор (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NJ в диметилформамиде			
Стильбен	-2,18	2,2	1,1
	-2,51	1,9	0,9
<i>n</i> -Этоксистильбен	-2,27	2,0	1,0
	-2,52	1,3	0,7
<i>n</i> -Диметиламиностильбен	-2,34	2,2	1,1
	-2,59	1,4	0,7
<i>n</i> -Хлорстильбен	-1,39	3,3	1,7
	-2,18	1,8	0,7
	-2,51	1,4	0,9
<i>n</i> -Нитростильбен	-1,04	1,8	1,0
	-1,60	4,2	2,3
	-2,24	3,4	1,7
	-2,42	1,8	0,9
Фон — 0,02 <i>N</i> раствор (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NJ в 90%-ном этаноле			
Стильбен	-2,20	3,2	1,9
<i>n</i> -Этоксистильбен	-2,24	3,2	2,0
<i>n</i> -Диметиламиностильбен	-2,28	3,3	2,0
<i>n</i> -Хлорстильбен	-2,12	5,4	3,7
<i>n</i> -Нитростильбен	-0,86	5,9	3,8
	-1,91	3,5	2,2
	-2,27	3,0	1,9
Фон — 0,05 <i>N</i> раствор (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NJ в присутствии 0,05 моль/л фенола в диметилформамиде			
<i>n</i> -Этоксистильбен	-2,14	3,6	1,7
<i>n</i> -Диметиламиностильбен	-2,20	3,7	1,8

вой волны в диметилформамиде. Сдвиг более значителен в диметилформамиде с фенолом (130 мв), чем в 90%-ном этаноле.

При восстановлении *n*-хлорстильбена в диметилформамиде первая двухэлектронная волна соответствует восстановлению атома хлора [4], вторая и третья одноэлектронные волны — восстановлению этиленовой связи. В 90%-ном этаноле все три волны *n*-хлорстильбена сливаются в одну четырехэлектронную волну.

*n*-Нитростильбен в диметилформамиде восстанавливается с потреблением шести электронов (табл. 1) в четыре стадии: первая одноэлектронная волна соответствует восстановлению нитрогруппы до анион-радикала [6], вторая волна отвечает дальнейшему восстановлению нитрогруппы, которое завершается на третьей стадии, принадлежащей одновременно этиленовой связи. Четвертая волна, вероятно,— вторая

волна восстановления этиленовой связи. В 90%-ном этаноле *n*-нитростильбен восстанавливается с потреблением восьми электронов в три стадии: первые две волны соответствуют восстановлению нитрогруппы до аминогруппы (шесть электронов), третья двухэлектронная волна отвечает восстановлению этиленовой связи.



Полярограммы смесей производных стильбена со стиролом: на фоне 0,02N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NJ в 90%-ном этаноле (а):

1 — фон; 2 — *n*-хлорстильбен, C<sub>1</sub> = 8,67 · 10<sup>-4</sup> моль/л, стирол, C<sub>2</sub> = 7,26 · 10<sup>-4</sup> моль/л;  
3 — стильбен, C<sub>1</sub> = 10,2 · 10<sup>-4</sup> моль/л, C<sub>2</sub> = 5,2 · 10<sup>-4</sup> моль/л; E<sub>a</sub> = -0,32 в;  
на фоне 0,05N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NJ в присутствии 0,05 моль/л фенола в диметилформамиде (б):

1 — фон; 2 — *n*-этоксистильбен, C<sub>1</sub> = 4,55 · 10<sup>-4</sup> моль/л, стирол, C<sub>2</sub> = 4,55 · 10<sup>-4</sup> моль/л;  
3 — *n*-диметиламиностильбен, C<sub>1</sub> = 6,98 · 10<sup>-4</sup> моль/л, стирол, C<sub>2</sub> = 1,39 · 10<sup>-4</sup> моль/л; E<sub>a</sub> = -0,48 в.

Изучение полярографического поведения производных стильбена дало возможность разработать методику количественного определения их в реакционной массе при сополимеризации со стиролом.

Аналитическое определение стильбена и *n*-хлорстильбена в реакционной массе производилось на фоне 0,02 N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NJ в 90%-ном этаноле, так как стирол (E<sub>1/2</sub> = -2,39 в) в этих условиях не мешает его определению (см. рисунок).

Количественное определение *n*-нитростильбена проводили полярографированием раствора реакционной массы на фоне 0,05 N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NJ в диметилформамиде. Использование первой волны *n*-нитростильбена исключает влияние стирола (E<sub>1/2</sub> = -2,43 в).

*n*-Этокси- и *n*-диметиламиностильбен в реакционной массе со стиролом определяли полярографированием диметилформамидных растворов реакционной массы на фоне 0,05 N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NJ в присутствии 0,05 моль/л фенола в диметилформамиде.

Методики были проверены на искусственных смесях со стиролом.

На примере определения стильбена в смесях со стиролом (табл. 2) видно, что относительная ошибка метода не превышает ±2% [7].

Таблица 2

Результаты статистической обработки аналитического определения стильбена в искусственных смесях со стиролом, проведенного в интервале концентраций 1,4 · 10<sup>-4</sup> — 1,04 · 10<sup>-3</sup> моль/л.

Число опытов <i>n</i>	Дисперсия S <sup>2</sup>	Стандарт среднего S <sub>x</sub>	Относительная ошибка Δ <sub>отн</sub> при надежности α = 0,95
9	6,63 · 10 <sup>-4</sup>	8,58 · 10 <sup>-3</sup>	2,0%

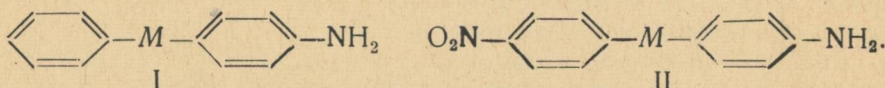
## ЛИТЕРАТУРА

1. Современные методы эксперимента в органической химии. Перев. с англ. Госхимиздат, М., 1960, стр. 324.
2. Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, А. И. Тимченко. Сб. «Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы». Изд-во ХГУ, Харьков, 1963, стр. 68.
3. P. G. Grodka, P. J. Elving. *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 231 (1963).
4. Э. С. Левин, З. И. Фодиман. Сб. «Труды комиссии по аналитической химии», т. IV, (VII). Изд-во АН СССР, М., 1952, стр. 42.
5. S. Wawzonek, E. W. Blacha, R. Berkey, M. E. Runner, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 235 (1955).
6. Э. С. Левин, З. И. Фодиман. «Ж. общ. хим.», **34**, 1055 (1964).
7. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, М., 1960.

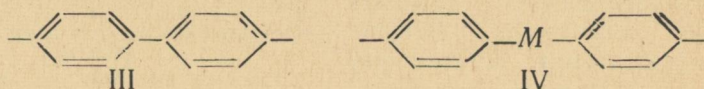
**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ УДАЛЕННЫХ ДРУГ ОТ ДРУГА АТОМНЫХ ГРУППИРОВОК ПО ДАННЫМ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАНИЛИДА С ПИКРИЛХЛОРИДОМ**

*Н. И. Титаренко, Л. С. Федорова*

Ранее были проведены исследования реакций в бензоле аминов строения (I) и (II) с пикрилхлоридом [1]:

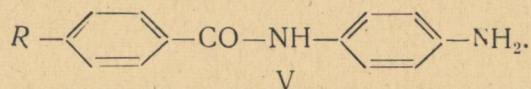


Здесь *M*-мостиковые атомы кислорода, азота, серы. Было показано, что по сравнению с молекулярной системой бифенила (III) влияние нитрогруппы в названных мостиковых системах (IV) передается более интенсивно:



Способность к передаче взаимовлияний групп в молекулярных системах оценивалась с помощью уравнения Хаммета и по отношению констант скоростей реакции незамещенного амина и амина, в молекулу которого введен заместитель (фактор *f*).

В настоящем сообщении приводятся данные по изучению кинетики аналогичных реакций аминопроизводных бензанилида (V) с пикрилхлоридом в нитробензоле при 25°:



**Экспериментальная часть**

*Приготовление и очистка исходных веществ.* Пикрилхлорид и нитробензол очищали, как указано соответственно в работах [2] и [3].

*N*-(Бензоил)-*n*-фенилендиамин получали конденсацией *n*-фенилендиамина с бензоилхлоридом с последующим выделением амина 5%-ным раствором соляной кислоты и разложением полученного хлоргидрата аммиаком. Многократно перекристаллизованный из воды амин плавился при 127—128° (в литературе 128° [4]).






*N*-(*n*-Нитробензоил)-*n*-фенилендиамин был синтезирован по такой методике: в колбе с обратным холодильником смешивали 16 г *n*-фени-

лендиамин и 100 мл сухого бензола и при кипении этой смеси в течение 15 мин прибавляли раствор 9,9 г *n*-нитробензоилхлорида в 100 мл бензола. Смесь нагревалась еще 1 ч, затем осадок отфильтровывали, высушивали и из него 5%-ным раствором соляной кислоты экстрагировали образовавшийся амин. Горячий экстракт выливали в концентрированный раствор аммиака, выпавший осадок отфильтровывали и кристаллизовали из этанола. Амин плавился при 228° [5]. После дальнейшей кристаллизации из этанола и бензола амин плавится при 240—242°. Проведенный встречный синтез [6] с использованием *N*-ацетильного производного *n*-фенилендиамина прошел с образованием амина с температурой плавления 228°, однако после перекристаллизации вещество плавилось при 240—242°.

Приводим анализ образца амина. Найдено %: N 16,24; 16,34. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено %: N 16,34.

*N*-(*n*-Диметиламинобензоил)-*n*-фенилендиамин не описан и был получен таким образом: раствор *n*-диметиламинобензоилхлорида [7] в 150 мл бензола при нагревании добавляли небольшими порциями к суспензии из 11 г *n*-фенилендиамина и 50 мл бензола, после чего смесь нагревалась 2 ч, охлаждалась и выпавший осадок отфильтровывали. Осадок, высушенный и обработанный 5%-ным раствором соды (150 мл) и водой, растворяли в минимальном количестве 5%-ного раствора соляной кислоты и полученный раствор выливали в концентрированный раствор аммиака. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола, затем из хлорбензола. Температура плавления 211—212°. Вычислено %: N 16,47; C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O. Найдено %: N 16,42; 16,24.

Таблица 1  
Константы скорости реакции с пикрилхлоридом аминов вида

$R$ б $R$ -  -CONH-  -NH <sub>2</sub>	$K_{25^\circ}$ (л/моль·сек)
 -H	0,97±0,02
 -NO <sub>2</sub>	0,63±0,02
 -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,94±0,03

Методика физико-химических измерений. Кинетические измерения, как и в предыдущих работах, были проведены по ранее предложенной методике [8]. Выбор электрофильного агента обоснован в работе [1],

Таблица 2  
Значения  $\rho_M^0$ ,  $\rho_{ст}^0$ ,  $\rho_{отн}^0$  и  $f$ , рассчитанные для V

Значение $\rho_M^0$	Значение $\rho_{ст}^0$	$\rho_{отн}^0$	$f$
-0,37	-1,5*	0,24	1,5

Примечание. \* Взятые из [10].

а характер и механизм реакции обсуждены в [9, 10]. Анализ исследуемых образцов амина осуществлялся путем взаимодействия растворов амина и пикрилхлорида, взятого в избытке против эквивалентного ко-

личества. Содержание амина в анализируемой пробе соответствовало удвоенному количеству образующегося по реакции иона хлора, если учесть, что в данном случае стехиометрия процесса была такая же, как описано ранее [11].

Данные кинетических измерений представлены в табл. 1. Они были обработаны по уравнению Хаммета с использованием констант  $\sigma^0$  [12]. Электронная проводимость мостикового звена оценивалась, как и в [1],

коэффициентом  $\rho_{отн}^0 = \frac{\rho_{мост}^0}{\rho_{стан}^0}$ , где  $\rho_{мост}^0$  и  $\rho_{ст}^0$  — постоянные реакции

мостиковой и стандартной серии соответственно. В качестве последней была использована серия 4-замещенных 4-аминобифенила. Значения  $\rho_{м}^0$ ,  $\rho_{ст}^0$ ,  $\rho_{отн}^0$  приведены в табл. 2. В этой же таблице приведено значение фактора  $f$ , который, как отмечалось ранее, также характеризует интенсивность передачи влияния нитрогруппы на аминогруппу молекулярными системами.

### Анализ результатов

При рассмотрении данных, представленных в табл. 1, видно, что скорость реакции аминов ряда бензанилида изменяется под влиянием введенных заместителей. Введение электронно-акцепторной нитрогруппы приводит к снижению реакционной способности амина, и, наоборот, с большей скоростью проходит взаимодействие реагентов, если в качестве заместителя выступает диметиламиногруппа.

Ранее было показано, что система дифениламина является лучшим проводником электронных влияний заместителя, находящегося в одном ядре, на реакционный центр, связанный с другим ароматическим кольцом, по сравнению с молекулярной системой бифенила. Подобное явление, названное положительным мостиковым эффектом, не согласуется с известным положением о том, что влияние заместителя на функциональную группу убывает с увеличением расстояния между ними [13]. Особый характер электронной проводимости в системе дифениламина авторы объясняют  $p, \Pi$ -взаимодействием неподеленной пары  $p$ -электронов мостикового гетероатома с  $\pi$ -электронной системой либо обоих ядер [1], либо одного из них [9, 14].

В исследуемой системе бензанилида в мостиковое звено, кроме гетероатома, введена карбонильная группа, которая сопряжена с бензольным кольцом, содержащим заместитель, и взаимодействует с атомом азота, связанным с другим ароматическим кольцом. Группа CO—NH имеет плоское строение [15], однако эта молекулярная система является слабым проводником электронных влияний, о чем свидетельствуют низкие значения  $\rho_{м}^0$ ,  $\rho_{отн}^0$  и фактора  $f$ . Очевидно, это является результатом сопряжения неподеленной электронной пары атома азота мостикового звена с  $\pi$ -связью карбонильной группы. Последнее приводит к тому, что атом азота имеет меньшую возможность вступать в сопряжение с кольцом, содержащим реакционный центр, и это вызывает потерю системой способности проводить электронные взаимодействия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Литвиненко. «Изв. АН СССР, ОХН», 1737 (1962).
2. Л. М. Литвиненко, И. Г. Сыроватка, Т. С. Скорописова, С. В. Островская. «Укр. хим. ж.», 25, 189 (1959).
3. Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник. «Ж. общ. хим.», 32, 2290 (1962).
4. Словарь органических соединений, 3, 404.
5. Beilst, 13, 98.

6. В. А. Измаильский, А. В. Малыгина. «Ж. общ. хим.», 29, 3935 (1959).
7. К. М. Муравьева, Т. И. Сычева. «Ж., общ. хим.», 900 (1956).
8. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов. «Ж. общ. хим.», 33, 1059 (1963).
9. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, Р. С. Попова. Реакционная способность органических соединений. Т. 1, вып. 2, 20 (1964).
10. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко. «Ж. органич. хим.» (в печати).
11. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Н. И. Пилюк. «Укр. хим. ж.», 25, 81 (1959).
12. В. А. Пальм. «Усп. хим.», 30, 1069 (1961).
13. K. Bowden. Canad. J. Chem, 41, 278 (1963).
14. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, Е. В. Титов, М. В. Поддубная. «Ж. органич. хим.», 2, 10, 1857 (1966).
15. J. E. Worsham, M. E. Hobbs. J. Am. Chem. Soc., 76, 206 (1954).

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Н. Т. Гладких, С. П. Тараненко, В. С. Черный. Определение коэффициента конденсации металлов в вакууме методом автордиографии	3
М. Т. Хименко, Н. Н. Аскретков. Поляризуемость и радиус салцилат-иона в метанолводных смесях	7
А. А. Бурахович, В. В. Александров. Определение кислотности в пропанол-2 и в смесях пропанол-2—вода	10
А. А. Бурахович, В. В. Александров. Буферные растворы в смесях пропанол-2—вода и в пропанол-2	14
Л. К. Осипенко, В. В. Александров. Электропроводность некоторых электролитов в смесях этанол-бензол и этанол-бензол-вода	18
А. М. Шкодин, В. А. Подолянко. Электрохимические свойства растворов электролитов в спиртах алифатического ряда	22
Л. П. Садовничай, С. Г. Росенко, А. М. Шкодин, Л. К. Борозенец, З. А. Гридина. Электропроводность перхлората и бромиды натрия в алифатических спиртах	27
А. М. Шкодин, И. Н. Вьюнник. Исследование термодинамических свойств растворов иодистого натрия в смесях этиловый спирт-гексан	32
А. М. Шкодин, И. Н. Вьюнник. Термодинамические характеристики сольватации иодистого натрия в смесях этилового спирта и гексана	35
Г. М. Шаповалова, И. Н. Вьюнник, Е. В. Марков, Н. Д. Горбань, Э. Л. Карякина, В. П. Корниенко. Окисляемость порошкообразных бинарных сплавов системы Fe—Co	39
К. П. Петрищев, А. Т. Давыдов. Исследование зависимости величины сорбции и энергии обмена алифатических солянокислых аминов в водных и метанольных растворах	43
К. П. Петрищев, М. М. Караваев, А. Т. Давыдов, Л. К. Дергаченко. Кинетика сорбции алифатических аминов из водных и метанольных растворов на катионите КУ-2	47
Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский, В. И. Ларин, В. В. Джелали, Э. М. Златопольская. Температурные эффекты на рт-, Au-электродах при электролизе водных растворов ферро-феррицианида калия	51
Д. Н. Грицан, В. Д. Калугин. Изучение кинетики катодных процессов на платине и меди при электролизе растворов кислот	55
Л. Н. Савенкова, И. В. Кривошей, А. Л. Гершунс. Расчет $\pi$ -электронной структуры шиффовых оснований и их некоторых производных	58
В. Э. Уманский. Применение метода максимального перекрывания для оценки межатомного расстояния металл-лиганд в некоторых хелатных комплексах одновалентной меди	61
А. Л. Гершунс, В. Л. Коваль. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия 2,2'-бицинхониновой кислоты с купра-ионами	64
А. Л. Гершунс, В. Л. Коваль. Определение меди с использованием поглощения $Cu^{+}$ -комплекса в ультрафиолетовой части спектра	69
В. А. Науменко, Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс. Определение констант кислотной ионизации некоторых азометинов в метанол-водной смеси	72
А. А. Олейник, Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс. Спектрофотометрическое изучение новых реагентов 4-(2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцина и 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-резорцина	76
Л. М. Грин, Л. М. Куценко, В. Ф. Лаврушин. Новые производные халкола	81
Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко, В. Ф. Лаврушин. УФ- и ИК-спектры 1,5-дифенилпентадиенов	85
Н. Н. Орлова, В. Н. Толмачев. Исследование комплексообразующих полимеров, содержащих оксихинолятную группировку. Синтез и некоторые свойства полимеризационной смолы	90

- 
- Л. В. Мирошник, В. Н. Толмачев. Разделение ионов металлов на целлюлозе, содержащей остатки иминодиуксусной, *o*-аминофениларсиновой и антрахиноновой кислот . . . . . 94
- А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, В. Д. Безуглый. Полярографическое определение стильбена и его производных в процессе сополимеризации со стиролом . . . . . 98
- Н. И. Титаренко, Л. С. Федорова. О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок по данным исследования кинетики реакций аминопроизводных бензанилида с пикрилхлоридом . . . . . 102
-

## РЕФЕРАТЫ

УДК 541.134

**Определение коэффициента конденсации металлов в вакууме методом автордиографии.** Гладких Н. Т., Тараненко С. П., Черный В. С. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 3—6.

Предложено использование метода автордиографии для определения температурной зависимости коэффициента конденсации тонких пленок серебра в вакууме.

Обнаружено уменьшение коэффициента конденсации серебра на железную подложку при 130°С до 0,5 при толщине слоя 300 Å. Уменьшение коэффициента конденсации до нуля вблизи критической температуры конденсации происходит в интервале 20°С. Рисунков 2. Библиографических ссылок 8.

УДК 541.135.2 : 539.194

**Поляризуемость и радиус салицилат-иона в метанолводных смесях.** Хименко М. Т., Аскретков Н. Н. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 7—9.

Измерены показатели преломления и плотности растворов салицилата натрия в воде и в метанолводных смесях в интервале молярных концентраций 0,05—5. По методу Беттхера оценены средние значения поляризуемости и радиуса салицилат-иона. Показано, что добавки метанола вызывают увеличение как поляризуемости, так и радиуса иона. Наибольшее изменение наблюдается при добавке ~ 50% метанола.

Таблица 1. Рисунок 1. Библиографических ссылок 19.

УДК 541.13

**Определение кислотности в пропанол-2 и в смесях пропанол-2 — вода.** Бурахович А. А., Александров В. В. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 10—13.

Установлена возможность определения кислотности растворов в указанных растворителях с помощью водных стандартных буферов. Определена величина  $\delta$ , включающая изменение нормального потенциала водородного электрода и жидкостного потенциала на границе вода — неводный растворитель.

Таблиц 3. Рисунок 1. Библиографических ссылок 4.

УДК 541.13

**Буферные растворы в смесях пропанол-2 — вода и в пропанол-2.** Бурахович А. А., Александров В. В. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 14—17.

Предложено несколько буферных растворов для определения кислотности в смесях пропанол-2 — вода и в пропанол-2. На примере салицилатного буферного раствора и 0,01 *m* раствора HCl прослежена зависимость кислотности этих растворов от процентного содержания пропанол-2 в смеси.

Таблица 1. Рисунков 2. Библиографических ссылок 9.

УДК 541.13

**Электропроводность некоторых электролитов в смесях этанол-бензол и этанол-бензол-вода.** Осипенко Л. К., Александров В. В. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 18—21.

Исследована электропроводность хлористого лития, хлористого водорода, литиевых солей бензойной, салициловой и *n*-толуол-сульфоновой кислот в смешанных растворителях этанол-бензол и этанол-бензол-вода. Измерения проведены в широкой области концентрации при температуре 25°С.

По методу Шедловского рассчитаны предельные электропроводности и константы диссоциации исследованных веществ.

Таблиц 2. Библиографических ссылок 5.

УДК 134.541.

**Электрохимические свойства растворов электролитов в спиртах алифатического ряда.** Шкодин А. М., Подольяко В. А. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 22—26.

Приводятся основные результаты исследования растворов иодистого натрия и хлористого лития в спиртах алифатического ряда (от метилового до децилового) методом э. д. с. и методом электропроводности.

Обнаружено, что свойства растворов являются нелинейной функцией от величины обрательной диэлектрической проницаемости спиртов. Отклонение от линейности во всех случаях лежит в области диэлектрических проницаемостей порядка 14—12. Эффекты объясняются изменением свойств растворителей при переходе от низших к высшим спиртам. Рисунков 5. Библиографических ссылок 20.

УДК 541.135 : 537 : 226.2

**Электропроводность перхлората и бромида натрия в алифатических спиртах.** Садовнича Л. П., Росенко С. Г., Шкодин А. М., Борозенец Л. К., Гридина З. А. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 27—31.

Изучена электропроводность перхлората натрия в ряду спиртов от пропилового до нонилового и бромистого натрия в пропиловом, бутиловом, амиловом и гексильном спиртах. Определены величины предельных электропроводностей и констант диссоциации этих солей в спиртах и установлен характер зависимости произведения  $\lambda_0\eta$  и  $pK$  от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителей.

Таблиц 2. Рисунков 3. Библиографических ссылок 13.

УДК 541.134

**Исследование термодинамических свойств растворов иодистого натрия в смесях этиловый спирт—гексан.** Шкодин А. М., Вьюнник И. Н. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 32—34.

Исследована зависимость э. д. с. цепи без переноса  $Na(Hg)_x | NaI | AgI - Ag$  от концентрации иодистого натрия в 10 смесях этилового спирта с гексаном при 35 и 45°С. Измерены диэлектрические проницаемости смесей при указанных температурах. По полученным данным определены стандартные молярные э. д. с. ( $E_m^0$ ), коэффициенты активности иодистого натрия, суммарные энергии сольватации и первичный эффект среды; рассчитаны энтропии, энтальпии и изотермический изобарный потенциал реакции, протекающей в гальванической цепи.

Таблица 1. Рисунок 1. Библиографических ссылок 8.

УДК 541.134

**Термодинамические характеристики сольватации иодистого натрия в смесях этилового спирта и гексана.** Шкодин А. М., Вьюнник И. Н. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 35—38.

Из температурной зависимости стандартной молярной э. д. с. гальванической цепи  $Na(Hg)_x | NaI | AgI - Ag$  рассчитаны энтропии, энергии и теплоты сольватации иодистого натрия в 10 смесях этилового спирта с гексаном.

Изломы на кривой зависимости суммарной химической энергии сольватации и экстремальные точки в изменении теплот и энтропий сольватации от состава растворителя объясняются изменением структуры полярного компонента смешанного растворителя под влиянием неполярного компонента.

Таблица 1. Рисунков 2. Библиографических ссылок 8.

УДК 536.6

**Окисляемость порошкообразных бинарных сплавов системы Fe—Co.** Шаповалова Г. М., Вьюнник И. Н., Марков Е. В., Горбань Н. Д., Карякина Э. Л., Корниенко В. П. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 39—42.

Термографическим методом и методом кислотной коррозии изучена окисляемость порошкообразных бинарных сплавов системы Fe—Co. Полученная зависимость реакционной способности сплавов от состава указывает на наличие в гомогенной области активных сплавов, богатых железом, а в области существования упорядоченного твердого раствора — малоактивных сплавов, богатых кобальтом. Это дает основание считать, что полученные зависимости имеют прямую связь с диаграммой состояния системы Fe—Co.

Рисунков 2. Библиографических ссылок 9.

УДК 543.544

**Исследование зависимости величины сорбции и энергии обмена алифатических солянокислых аминов в водных и метанольных растворах.** Петрищев К. П., Давыдов А. Т. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 43—46.

Увеличение сорбции аминов на КУ-2-Н-форма с повышением температуры происходит, очевидно, в связи с изменением подвижности катионов, частичной дегидратацией и десольватацией их, а также вследствие незначительного роста величины набухания катионита. Сорбция ионов аммония и диметиламмония снижается, а ионов

метиламмония и триметиламмония возрастает. Это подтверждается термодинамическими функциями обмена. Обмен алифатических катионов не сопровождается заметным изменением энтропии, что указывает на неизменность структуры скелета катионита.

Таблица 1. Библиографических ссылок 15.

УДК 543.544

**Кинетика сорбции алифатических аминов из водных и метанольных растворов на катионите КУ-2.** Петрищев К. П., Караваев М. М., Давыдов А. Т., Дергаченко Л. К. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 47—50.

Изучена скорость сорбции иона аммония и катионов некоторых алифатических аминов-метиламинов, моноэтаноламина, триэтиламина на катионите КУ-2 в *H*-форме в метаноле. Скорость сорбции лимитируется диффузией катионов через поверхностную пленку. С ростом температуры скорость обмена увеличивается, что, вероятно, объясняется некоторым ростом набухания катионита, а также десольватацией ионов, приводящей к увеличению подвижности обменивающихся ионов. Присутствие воды в растворе замедляет диффузию ионов. Полученные данные позволяют характеризовать протекающие на катионите процессы обмена и оценивать пригодность сорбента.

Таблиц 4. Библиографических ссылок 6.

УДК 541.134

**Температурные эффекты на Pt-, Au-электродах при электролизе водных растворов ферро-феррицианида калия.** Грицан Д. Н., Шатровский Г. Л., Ларин В. И., Джелали В. В., Златопольская Э. М. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 51—54.

Излагаются данные электротермографического исследования электролиза в системе  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  на Pt- и Au-электродах. Измерены температурные эффекты на аноде  $\Delta T_{\text{ам}}$  и катоде  $\Delta T_{\text{км}}$  в зависимости от состава раствора и условий электролиза. Приведены графики зависимости  $\Delta T_{\text{ам}}$  и  $\Delta T_{\text{км}}$  от состава раствора при  $i = \text{const}$  и характерные электротермограммы.

На основании полученных данных сделан вывод, что измерение  $\Delta T$  может служить более надежным критерием обратимости электродных процессов, чем измерение поляризации, и позволяет получить новую информацию о механизме электрохимических реакций.

Рисунков 2. Библиографических ссылок 6.

УДК: 541.135.6

**Изучение кинетики катодных процессов на платине и меди при электролизе растворов кислот.** Грицан Д. Н., Калугин В. Д. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 55—57.

Сняты кривые включения на платиновом и медном катодах в 0,1 N растворах соляной, хлорной, азотной, серной, щавелевой, ортофосфорной кислот и смесей этих кислот с индифферентными солями, содержащими одноименный анион. Показана зависимость характера кривых от природы металла электрода и природы кислоты. Высказано предположение о причинах периодических изменений катодной поляризации.

Рисунок 1. Библиографических ссылок 4.

УДК 547.829 : 539.2

**Расчет  $\pi$ -электронной структуры шиффовых оснований и их некоторых производных.** Савенкова Л. Н., Кривошей И. В., Гершунс А. Л. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 58—60.

В статье приведен расчет  $\pi$ -электронной структуры шиффовых оснований и их некоторых производных методом молекулярных орбит в приближении Хюккеля. Рассмотрено изменение электронной плотности на атомах азота при введении различных заместителей. Заряд на атоме азота сравнивается с экспериментальными величинами констант кислотной ионизации. Рассчитанные и опытные данные находятся в хорошем согласии.

Таблица 1. Рисунок 1. Библиографических ссылок 8.

УДК 541.49 : 539.193

**Применение метода максимального перекрывания для оценки межатомного расстояния металл — лиганд в некоторых хелатных комплексах одновалентной меди.** Уманский В. Э. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 61—63.

Метод максимального перекрывания применен для грубой оценки межатомного расстояния металл — лиганд в некоторых хелатных комплексах одновалентной меди. Вычислено суммарное перекрывание между валентными орбитами атомов азота и меди при различных межатомных расстояниях. Показано, что перекрывание максимально при расстоянии 1,90 Å.

Рисунок 1. Библиографических ссылок 8.

УДК 547831; 541—49

**Спектрофотометрическое исследование взаимодействия 2,2'-бицинхониновой кислоты с купра-ионами.** Гершунс А. Л., Коваль В. Л. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 64—68.

Исследовано взаимодействие 2, 2'-бицинхониновой кислоты с ионами одновалентной меди. Установлено, что при pH 5—10 образуется водорастворимый комплекс ( $\lambda_{\text{макс}} = 558 \text{ нм}$ ). Изучены оптимальные условия комплексообразования, тремя методами установлен состав комплекса, исследована зависимость выхода комплекса от концентрации реактива и рассчитаны коэффициенты молярного поглощения в пределах 510—580 нм и при 357 нм.

Таблиц 3. Рисунков 4. Библиографических ссылок 13.

УДК 543—4

**Определение меди с использованием поглощения  $\text{Cu}^+$ -комплекса в ультрафиолетовой части спектра.** Гершунс А. Л., Коваль В. Л. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 69—71.

Разработан метод определения малых количеств меди (1—9  $\gamma/\text{мл}$ ) с помощью 2,2'-бицинхониновокислого калия с использованием полосы поглощения комплекса одновалентной меди 357 нм. При этом увеличивается чувствительность реагента в 10 раз. Исследовано мешающее действие 30 других металл-ионов и определены их допустимые избытки.

Таблица 1. Рисунков 2. Библиографических ссылок 5.

УДК 543.70

**Определение констант кислотной ионизации некоторых азометинов в метанол-водной смеси.** Науменко В. А., Адамович Л. П., Гершунс А. Л. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 72—75.

Определены константы кислотной ионизации десяти азометинов хинолин-2-альдегида и 4-фенилхинолин-2-альдегида в 90%-ной метанол-водной смеси. Описана методика измерения, дан вывод расчетного уравнения.

Таблиц 2. Библиографических ссылок 18.

УДК 543.422

**Спектрофотометрическое изучение новых реагентов 4-(2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцина и 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-резорцина.** Олейник А. А., Адамович Л. П., Гершунс А. Л. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 76—80.

Синтезированы новые аналоги 4-(2-тиазолилазо)-резорцина: 4-(2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцин и 4-(5-сульфо-2-тиазолилазо)-резорцин. Определены константы ионизации указанных реагентов и их коэффициенты молярного погашения при некоторых длинах волн.

Таблиц 3. Рисунков 4. Библиографических ссылок 9.

УДК 547.568

**Новые производные халкона.** Грин Л. М., Куценко Л. М., Лаврушин В. Ф. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 81—84.

Избирательным восстановлением  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов борогидридом натрия получено двадцать новых неописанных в литературе халколов. Состав и строение полученных веществ подтверждены анализом, а также ИК- и ПМР-спектрами.

Таблица 1. Библиографических ссылок 8.

УДК 543, 422 : 541,634

**УФ- и ИК-спектры 1,5-дифенилпентадиенов.** Верховод Н. Н., Верховод В. М., Литвиненко Е. В., Лаврушин В. Ф. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 85—89.

Измерены УФ- и ИК-спектры 21 метоксипроизводных 1,5-дифенилпентадиенов. Данными ИК-спектров в растворе четыреххлористого углерода подтверждено, что изученные производные по расположению заместителей у атомов углерода, связанных между собой двойной связью, являются транс-изомерами, а по расположению карбонильной группы находятся в *S*-цис и *S*-транс конформациях. Исходя из экспериментального значения  $\nu$  рассчитано значение силовой постоянной связи C=O.

Таблица 1. Рисунок 1. Библиографических ссылок 12.

УДК 547.831 + 678.113

**Исследование комплексообразующих полимеров, содержащих оксихинолятную группировку. Синтез и некоторые свойства полимеризационной смолы.** Орлова Н. Н., Толмачев В. Н. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 90—93.

Синтезирована смола полимеризационного типа, содержащая функциональные группы 8-оксихинолина. Вещество является высокомолекулярной кислотой, по силе приближается к 8-оксихинолину и способно обменивать ионы водорода на ионы металла.

Таблиц 2. Рисунков 2. Библиографических ссылок 6.

УДК 543.544.6 : 546,3 : 547.458,81

**Разделение ионов металлов на целлюлозе, содержащей остатки иминодиуксусной, *o*-аминофениларсиновой и антралиловой кислот.** Мирошник Л. В., Толмачев В. Н. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 94—97.

Динамическим методом показана возможность разделения ионов металлов на производных целлюлозы, содержащих комплексообразующие группировки. Из экспериментальных данных рассчитаны концентрационные константы ( $K_{Cu}^M$ ) обмена катионов. Выяснено, что исследованные производные целлюлозы могут быть использованы для разделения ионов металлов.

Таблиц 2. Рисунков 2. Библиографических ссылок 5.

УДК 543.253 : 543.80

**Полярографическое определение стильбена и его производных в процессе сополимеризации со стиролом.** Шепелева А. И., Алексеева Т. А., Дмитриевская Л. И., Безуглый В. Д. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 98—101.

Исследовано полярографическое поведение *n*-хлор-, *n*-нитро-*n*-этокси- и *n*-диметиламиностильбена (первые три соединения изучены впервые) в 90%-ном этаноле и диметилформамиде. На основании полученных результатов предложены методики количественного определения этих соединений в присутствии стирола.

Таблиц 2. Рисунок 1. Библиографических ссылок 7.

УДК 541.127 : 547.582.4 : 547.564.3

**О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок по данным исследования кинетики реакций аминопроизводных бензанилида с пикрилхлоридом.** Титаренко Н. И., Федорова Л. С. «Вестник Харьковского университета, серия химическая», вып. 1, 1970, стр. 102—104.

Проведен синтез и изучена кинетика реакций с пикрилхлоридом в нитробензоле *N*-(бензоил)-*n*-фенилендиамина, его 4'-нитро- и 4'-диметиламинопроизводных, показана изолирующая роль амидного мостикового звена в передаче взаимовлияний заместителей.

Таблиц 2. Библиографических ссылок 15.



Цена 78 коп.