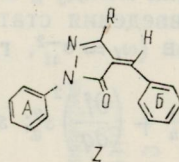
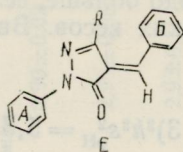


Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук, Л. А. ПРАВОТОРОВА,
Н. Д. ТРУСЕВИЧ, канд. хим. наук, В. Ф. ЛАВРУШИН,
д-р хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ АРИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-АРИЛ-3-МЕТИЛ-5-ПИРАЗОЛОНОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МЕТОДОМ ПМР

1-Арил-3-*R*-4-арилиден-5-пиразолонны могут существовать в двух изомерных формах *E* и *Z*, которые различаются пространственным расположением бензольного кольца арилиденового фрагмента (кольцо *B*) относительно двойной связи. Последнее обуславливает существенно различное влияние карбонильной группы на спектр ПМР кольца *B*, что находит свое отражение в значительных изменениях химических сдвигов его орто-протонов при переходе от формы *E* к *Z* [1].



В случае изомера *E* взаимодействие карбонильной группы с бензольным кольцом *B* возможно в основном только по химическим связям (индукционный эффект и эффект сопряжения), что обуславливает сдвиг сигналов орто-протонов на 0,2—0,3 м. д. в область слабых полей по сравнению с незамещенным бензолом. В изомере *Z* орто-протоны кольца *B* дополнительно дезэкранируются магнитным диполем карбонильной группы через пространство, вследствие чего смещение сигналов указанных протонов в область слабых полей достигает 0,85 м. д. по сравнению с изомером *E* [1]. Таким образом, химические сдвиги орто-протонов кольца *B* являются надежным критерием определения конфигурации 4-арилиденовых производных 5-пиразолонна.

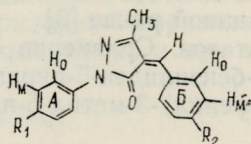
Результаты исследования строения некоторых арилиденовых производных 1-фенил-3-*R*-5-пиразолонов [1, 2], где *R*=H, —CH₃ и —C₆H₅, показали, что при *R*=H указанные соединения имеют *E*-конфигурацию, а при *R*=CH₃ и C₆H₅ — *Z*-конфигурацию.

Нами изучены спектры ПМР 4-арилиденовых, некоторых 4-фурфурилиденовых и 4-тиенилиденовых производных 1-(4-нитрофенил)-3-метил-5-пиразолонна, 1-(4-метилфенил)-3-метил-5-пиразолонна, 1-(4-метоксифенил)-3-метил-5-пиразолонна (табл. 1 и 2).

Экспериментальная часть. Спектры ПМР записаны на спектрометрах высокого разрешения «Тесла» -BS 467 (60 мГц)

Таблица 1

Химические сдвиги протонов в спектрах ПМР 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов (растворитель — дейтерохлороформ)

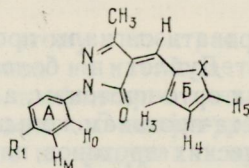


№ п. п.	R_1	R_2	δ_{CH_3}	δ_{CH}	Кольцо А			Кольцо Б		
					δ_0	δ_M	δ_{R_1}	δ_0	δ_M	δ_{R_2}
1	OCH ₃	NO ₂	2,31	7,35	7,79	6,92	3,80	8,59	8,30	—
2	OCH ₃	Cl	2,28	7,35	7,78	6,91	3,79	8,48	7,45	—
3	OCH ₃	H	2,27	7,35	7,84	6,93	3,78	8,49	7,51	7,43
4	OCH ₃	C ₆ H ₅	2,27	7,36	7,87	6,95	3,78	8,57	7,72	7,60
5	OCH ₃	CH ₃	2,26	7,30	7,83	6,83	3,77	8,43	7,23	2,37
6	OCH ₃	OCH ₃	2,26	7,28	7,88	6,88	3,76	8,59	6,95	3,85
7	NO ₂	Cl	2,37	7,44	8,25	8,25	—	8,41	7,65	—
8	NO ₂	H	2,35	7,43	8,26	8,26	—	8,45	7,57	7,57
9	NO ₂	C ₆ H ₅	2,37	7,46	8,28	8,28	—	8,43	7,40	—
10	NO ₂	CH ₃	2,33	7,39	8,26	8,26	—	8,39	7,32	2,43
11	NO ₂	OCH ₃	2,33	7,37	8,27	8,27	—	8,55	7,03	3,90
12	NO ₂	N(CH ₃) ₂	2,29	7,26	8,28	8,28	—	8,52	6,73	3,12
13	CH ₃	CH ₃	2,26	7,31	7,90	7,18	2,32	8,51	7,22	2,39
14*	CH ₃	H	2,23	7,34	7,78	7,12	2,33	8,47	7,43	7,35
15*	CH ₃	OCH ₃	2,19	7,30	7,90	7,21	2,30	8,61	7,02	—

* В диоксане

Таблица 2

Химические сдвиги протонов в спектрах ПМР 1-арил-3-метил-4-гетарилиден-5-пиразолонов (растворитель — диоксан)



№ п. п.	R_1	X	δ_{CH_3}	δ_{CH}	Кольцо А			Кольцо Б		
					δ_0	δ_M	δ_{R_1}	δ_3	δ_4	δ_5
1	H	S	2,23	7,60	7,88	7,33	7,41	7,78	7,14	7,94
2	CH ₃	S	2,22	7,60	7,85	7,23	2,28	7,70	7,13	8,02
3	OCH ₃	S	2,19	7,50	7,81	6,84	—	7,69	7,13	7,96
4	H	O	2,20	7,33	7,97	7,33	7,39	8,75	6,73	7,89
5*	NO ₂	O	2,31	7,35	8,28	8,28	—	8,73	6,75	7,80

* В дейтерохлороформе

и ЯМР-5535 (40 мГц). Химические сдвиги представлены в δ -шкале. В качестве растворителей были использованы дейтерохлороформ и диоксан.

Синтез необходимых для исследования соединений осуществлен по методике, описанной ранее [3].

Обсуждение результатов. Сравнение спектра ПМР 1-(4-метоксифенил)-3-метил-4-бензилиден-5-пиразолона (рис. 1, б) со спектром 1-(4-метоксифенил)-3-метил-5-пиразолона (рис. 1, а)

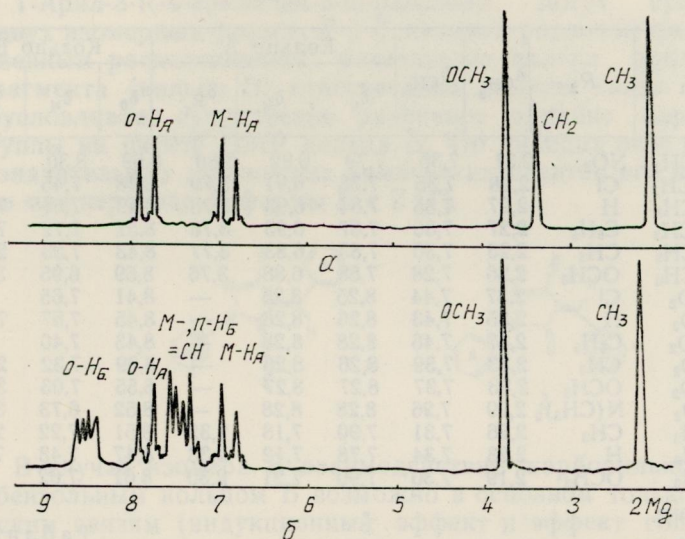


Рис. 1. Спектры ПМР 1-(4-метоксифенил)-3-метил-5-пиразолона (а) и 1-(4-метоксифенил)-3-метил-4-бензилиден-5-пиразолона (б) в дейтерохлороформе.

позволяет идентифицировать сигналы протонов кольца А, образующих два дублета. Дублет в более слабых полях ($\delta = 7,84$ м. д.) относится к орто-протонам, а в более сильных полях ($\delta = 6,93$ м. д.) — к мета-протонам кольца А. Такое расположение сигналов ароматических протонов пара-дизамещенного бензольного кольца связано с различными электронными свойствами заместителей.

Мультиплет орто-протонов кольца В находится в аномально слабых полях ($\delta = 8,49$ м. д., рис. 1, б). Такое же положение сигналов аналогичных протонов наблюдается и для остальных 4-арилиденовых производных 1-арил-3-метил-5-пиразолонов (табл. 1). Сильное смещение сигналов орто-протонов бензольного кольца В в область слабых полей указывает на то, что исследуемые 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолоны имеют Z-конфигурацию.

Анализ спектров ПМР 1-арил-3-метил-4-фурфурилиден-5-пиразолонов показал, что и для этих соединений сигнал протона

в положении 3 фуранового кольца сильно смещен в область слабых полей (рис. 2, а, табл. 2). Величина этого смещения составляет около 2,20 м. д. по отношению к β протонам фурана [4]. Последнее может свидетельствовать не только о том, что 1-арил-3-метил-4-фурфуриден-5-пиразолоны существуют в виде *Z*-конфигурационных изомеров, но и при этом атомы кислорода

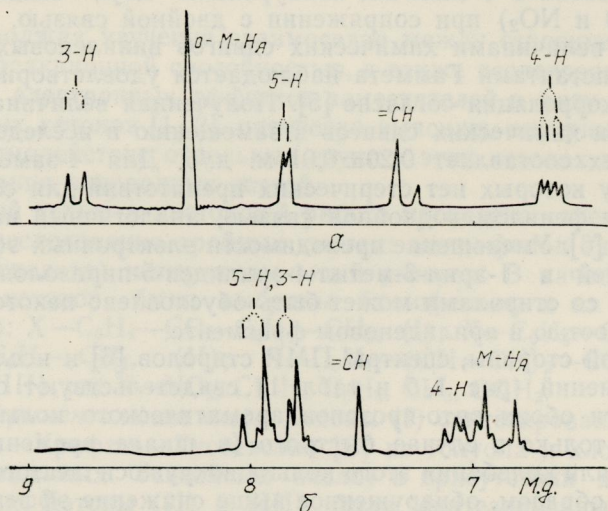


Рис. 2. Спектры ПМР в области ароматических протонов 1-(4-нитрофенил)-3-метил-4-фурфуриден-5-пиразолона (а) в дейтерохлороформе и 1-(4-метоксифенил)-3-метил-4-тиенилиден-5-пиразолона (б) в диоксане.

фуранового кольца и карбонильной группы максимально удалены друг от друга.

В противоположность этому в спектрах ПМР 1-арил-3-метил-4-тиенилиден-5-пиразолонов не наблюдается аномального дезэкранирования протонов тиофенового кольца (рис. 2, б, табл. 2), что может свидетельствовать о *E*-конфигурации этих соединений. Обнаруженное различие в конфигурации продуктов конденсации 1-арил-3-метил-5-пиразолонов с фурфуролом и тиофеновым альдегидом можно объяснить стерическими препятствиями карбонильной группы и тиофенового кольца, имеющего более громоздкий гетероатом.

Далее, степень стерических препятствий со стороны карбонильной группы бензольному кольцу арилиденового фрагмента в *Z*-изомерах 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонах может быть оценена по влиянию заместителей в указанном кольце на химический сдвиг винилового протона. Как видно из табл. 1, введение в ароматическое кольцо B электронодонорных заместителей существенно сказывается на положении сигнала этого протона в спектрах ПМР. Это связано с электронным влиянием,

обусловленным мезомерным и индукционным эффектами заместителей на виниленовую группу. При этом сигнал виниленового протона смещается в сторону сильных полей с усилением электронодонорных свойств заместителей. Электроноакцепторные заместители в бензольном кольце арилиденового фрагмента на экранирование виниленового протона не влияют, что может свидетельствовать о наличии конкуренции двух акцепторных групп (CO и NO_2) при сопряжении с двойной связью.

Между величинами химических сдвигов виниленовых протонов и σ -константами Гаммета наблюдается удовлетворительная линейная корреляция согласно [5]. Полученная величина чувствительности химических сдвигов к замещению в исследованных соединениях составляет $0,20 \pm 0,01$ м. д./ σ . Для 4-замещенных стиролов, у которых нет стерических препятствий для сопряжения между фенилом и двойной связью, аналогичный параметр равен 0,26 [6]. Уменьшение проводимости электронных эффектов заместителей в 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонах по сравнению со стиролами может быть обусловлено некоторой некопланарностью в арилиденовом фрагменте.

С другой стороны, спектры ПМР стиролов [6] и исследованных соединений (рис. 1, б и табл. 1) свидетельствуют об эквивалентности обоих орто-протонов ароматического кольца, что возможно только в случае быстрого (в шкале времени ЯМР) вращения или колебания этого кольца вокруг оси шестого порядка. Таким образом, обнаруженное выше снижение эффективности электронных взаимодействий в арилиденовом фрагменте исследованных соединений по сравнению со стиролами можно объяснить ослаблением сопряжения двойной связи с бензольным кольцом Б в результате уменьшения времени пребывания последнего в плоскости молекулы за счет стерических препятствий со стороны карбонильной группы.

Список литературы: 1. *Desimoni G., Gamba A., Righetti P. P.* 4-Arylidene-5-pyrazolones: a nuclear magnetik resonance study of configuration conformation and influence of substituents. — *Gaz. chim. Ital.*, 1972, **102**, № 7, p. 491—506. 2. *Magnestian A., Van Haverbehe G., Muller R. N.* Etude par r. m. n. de la stereoisomerie de 4-arylideneisoxazoline et pyrazoline-5-ones. — *Tetrahedron Lett.*, 1972, № 12, p. 1147—1150. 3. *Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф.* Синтез и исследование фурановых и тиофеновых производных пиразолина-5. — *Вестн. Харьк. ун-та*, 1979, № 192, с. 102—103. 4. *Уайт Р. Ф.* Спектры ядерного магнитного резонанса. — В кн.: *Физические методы в химии гетероциклических соединений*/Под ред. А. Р. Катрицкого. — М.: Химия, 1966, с. 412—462. 5. *Риче К. Д., Феджер У. Ф.* Исследование уравнений, связывающих строение и реакционную способность органических соединений. — В кн.: *Современные проблемы физической органической химии*/Пер. с англ. М. Е. Вольпина. — М.: Мир, 1967, с. 498—552. 6. *Wehrli F. W., Pretsch E., Simon W.* Linear Korrelation der chemischen verschiebung der Vinylprotonen mit den LCAO-MO- — Elektronendichten in meta- und para-substituierten Styrolen und Limtsauren. — *Helv. Chim. Acta*, 1967, **50**, № 8, p. 2189—2193.

Поступила в редколлегию 12.12.80.

Н. Ф. ПЕДЧЕНКО, канд. хим. наук, Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук, Л. П. ПИРОГ, В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ГРУПП В α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНАХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Продолжая изучение взаимосвязи между строением, свойствами и реакционной способностью, а также исследование проводимости электронных эффектов заместителей в ряду α , β -ненасыщенных кетонов [1, 2], интересно выяснить внутримолекулярное взаимодействие отдельных групп в этих кетонах в процессе образования водородных связей.

С этой целью в настоящей работе проведено спектроскопическое исследование тройных систем: кетон-фенол (трихлоруксусная кислота) четыреххлористый углерод. В качестве исследуемых кетонов были выбраны бензофеноны и их винилоги строения: $X-C_6H_4-CO-C_6H_4-CH_3$, (I); $X-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_4-CH_3$, (II); $X-C_6H_4-(CH=CH)_2-CO-C_6H_4-CH_3$, (III), где $X=NO_2$, Cl, H, C_6H_5 , CH_3 , $OSCH_3$.

Экспериментальная часть. Кетоны (I) синтезированы методом Фриделя—Крафтса—Густавсона [3] из толуола и хлорангидридов замещенных бензойных кислот в присутствии хлористого алюминия. Кетоны (II) и (III) были синтезированы методом кротоновой конденсации 4-метил-ацетофенона соответственно с пара-замещенными бензальдегида и коричневого альдегида. Полученные соединения очищались перекристаллизацией или хроматографически на окиси алюминия, температуры плавления соответствовали литературным данным. Фенол, трихлоруксусная кислота и четыреххлористый углерод очищались по известным методикам.

ИК-спектры регистрировались на спектрометре ИР-20 в области валентных колебаний карбонильной группы при комнатной температуре. Концентрация кетона составляла 0,05 М, концентрация фенола — 1 М в растворах четыреххлористого углерода.

Спектры протонного магнитного резонанса записывали на спектрометре ЯМР-5535 при комнатной температуре. Химические сдвиги определяли относительно внешнего эталона — циклогексана, химический сдвиг которого в δ -шкале равен 1,43 м. д. Точность измерений составляет $\pm 0,01$ м. д.

Обсуждение результатов. В ИК-спектрах растворов бензофенонов в четыреххлористом углероде в области валентных колебаний карбонильной группы наблюдается одна полоса поглощения ($\nu_{C=O} = 1658 \div 1663$ см⁻¹). Положение этой полосы зависит от природы заместителей X. Сказанное подтверждает хорошая

корреляция ($r=0,97$) величин ν_{CO} с σ -константами заместителей по уравнению $\nu_{CO}^P - \nu_{CO}^H = 15,8$.

В результате образования водородной связи кетонов с фенолом частота валентных колебаний карбонильной группы смещается в область низких частот. Наибольшее смещение ($\Delta\nu_{CO} = 21 \text{ см}^{-1}$) наблюдается для 4-метил-4-метоксибензофенона, наименьшее ($\Delta\nu_{CO} = 13 \text{ см}^{-1}$) для 4-метилбензофенона. Для 4-метил-4-нитробензофенона не удалось получить спектральных данных из-за плохой растворимости кетона и Н-комплекса с фенолом в четыреххлористом углеороде.

Для выяснения механизма электронного взаимодействия заместителей X с карбонильной группой, принимающей участие в образовании водородной связи, был проведен корреляционный анализ. Корреляция величин ν_{CO} с σ -константами оказалась неудовлетворительной ($r=0,78$) однако корреляция значительно улучшается ($r=0,97$), если использовать σ^+ -константы, характеризующие мезомерный эффект заместителей $\nu_{CO}^P - \nu_{CO}^H = 20,3 \sigma^+$. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии кетонов с фенолом полярность карбонильной группы увеличивается, и поэтому ее взаимодействие с заместителем X усиливается.

Таблица 1

Ряд соединений	№ п. п.	X	δ_{CH_3} , м. д.		
			CCl_4	CCl_4 +фенол	CCl_4 +кислота
I	1	NO_2	2,46	2,39	2,47
	2	Cl	2,45	2,35	2,46
	3	H	2,42	2,36	2,49
	4	C_6H_5	2,43	—	—
	5	CH_3	2,41	2,35	2,47
	6	OCH_3	2,39	2,32	2,47
II	7	NO_2	2,45	2,38	2,48
	8	Cl	2,43	2,35	2,48
	9	H	2,42	2,35	2,47
	10	C_6H_5	2,43	2,36	2,47
	11	CH_3	2,41	2,33	2,43
	12	OCH_3	2,38	2,34	2,45
III	13	NO_2	2,46	2,35	2,44
	14	Cl	2,44	2,33	2,47
	15	H	2,43	2,32	2,45
	16	C_6H_5	2,42	2,36	2,47
	17	CH_3	2,43	2,33	2,43
	18	OCH_3	2,42	2,33	2,44

Наличие метильной группы в каждом исследуемом соединении позволило исследовать электронное взаимодействие групп, не принимающих участие в образовании водородной связи. Передачу электронных эффектов заместителей (X) изучали по изменению химического сдвига сигнала протонов метильной группы в спектрах протонного магнитного резонанса кетонов и Н-комплексов кетонов с фенолом и трихлоруксусной кислотой. Величины химических сдвигов этих протонов для всех исследуемых кетонов представлены в табл. 1, результаты корреляционного анализа в табл. 2.

Таблица 2

Соединение	CCl ₄			CCl ₄ +фенол			CCl ₄ +кислота		
	<i>m</i>	<i>δ</i>	<i>r</i>	<i>m</i>	<i>δ</i>	<i>r</i>	<i>m</i>	<i>δ</i>	<i>r</i>
I	0,08	2,42	0,98	0,04	2,35	0,98	0,02	2,49	0,97
II	0,05	2,41	0,99	0,04	2,35	0,98	0,03	2,46	0,98
III	0,04	2,43	0,98	0,03	2,33	0,97	0,01	2,47	0,98

Как видно из этих таблиц, величины химических сдвигов протонов метильных групп молекулярных форм кетонов изменяются в соответствии с электронной природой заместителей [2]. Увеличение электронодонорных свойств заместителей приводит к смещению сигнала в область более сильных полей, увеличение электроноакцепторных свойств к противоположному эффекту. При образовании водородной связи кетонов с фенолом влияние заместителей на положение сигнала метильных протонов уменьшается, а в Н-комплексах с более сильным протонодонором — трихлоруксусной кислотой — практически не наблюдается.

Уменьшение чувствительности химических сдвигов протонов метильных групп к влиянию заместителей в Н-комплексах α, β-ненасыщенных кетонов с протонодонорами является неожиданным и может быть объяснено следующим образом. Экранирование протонов метильных групп в Н-комплексах в отличие от молекулярных форм находится под влиянием двух переменных факторов: заместителей X и карбонильной группы, свойства которой существенно зависят от прочности водородной связи. Как видно из табл. 1, экранирование этих протонов увеличивается в ряду заместителей $\text{NO}_2 < \text{Cl} < \text{H} < \text{CH}_3 < \text{OCH}_3$. В этом же ряду увеличивается и прочность водородной связи кетонов с протонодонором. Последнее согласно донорно-акцепторной теории водородной связи [4] приводит к усилению акцепторных свойств карбонильной группы, которая вызывает уменьшение экранирования протонов метильной группы. С ростом прочности водородной связи это влияние усиливается [5]. Наблюдающееся постоянство химических сдвигов протонов метильных групп в Н-комплексах кетонов с трихлоруксусной кислотой является, по-видимому, результатом компенсации влияний заместителей (увеличение

экранирования с ростом их электронодонорных свойств) и карбо-
нильной группы, принимающей участие в образовании водород-
ной связи (уменьшение экранирования в том же ряду замести-
телей).

Список литературы: 1. Сравнительное исследование тиофеновых аналогов и винилогов бензофенона и бензгидрола/Р. И. Погонина, Н. Ф. Педченко, Н. С. Пивненко и др. — Вестн. Харьк. ун-та, 1977, № 161, с. 104—112. 2. Лаврушина О. В., Пивненко Н. С., Педченко Н. Ф., Лаврушин В. Ф. Исследование проводимости электронных эффектов заместителей в дифенил-оксикарбониевых ионах и их винилогах. — Журн. орг. химии, 1976, 12, № 12, с. 2575—2579. 3. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949. — 463 с. 4. Соколов Н. Д. Водородная связь. — Усп. физ. наук, 1955, 57, с. 205—215. 5. Чекунов А., Рябокобылко Ю. А. Влияние заместителей в органических системах на свойства водородной связи. — Теорет. и эксперим. химия, 1969, 5, вып. 3, с. 550—557.

Поступила в редколлегию 10.01.81.

УДК 678.743.22 : 66.095

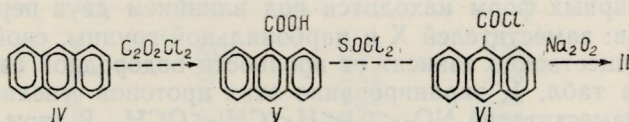
В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук, В. К. ЮШКО, канд. хим. наук,
Л. П. ТКАЧ, Г. Г. ПУПЫРЕВ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИС-(АРОИЛ) ПЕРОКСИДОВ

Ранее мы показали, что инициирующая активность бис-(2-Х-бензонил) пероксидов в зависимости от орто-заместителя растет в ряду: $H < 2-OSCH_3 < 2-Cl < 2-ONH_3 < 2,4-(ONH_3)_2$.

Представлялось интересным получить пероксиды, содержащие ароильные радикалы: бис-(1-нафтоил) пероксид (I) и бис-(9-атроил) пероксид (II) и сравнить их инициирующую активность с бис-(бензоил) пероксидом (III) и его различными орто-замещенными. Кроме того, в работе изучены ИК-спектры всех синтезированных пероксидов, а также промежуточных продуктов — кислот и хлорангидридов.

Бис-(9-атроил)пероксид (не описан в литературе) получали по схеме:



(V) получали по методу [1] с некоторыми изменениями. В реакционную колбу (емк. 1 л) загружали 50 г (0,28 моль) (IV), 150 мл сухого нитробензола и через обратный холодильник по каплям приливали 21,4 г (0,16 моль) оксалилхлорида (Т. к. 64—65°C). Температуру песчаной бани увеличивали в течение 6 ч от 120 до 240°C, а затем оставили реакционную смесь до следующего дня. После отгонки нитробензола с водяным паром к оставшейся массе добавили раствор едкого натра до щелоч-

ной реакции и 200 мл воды, а затем нагревали 1 ч. Нерастворимый осадок отфильтровали, а фильтрат дважды промывали петролейным эфиром. После кипячения с активированным углем фильтрат подкисляли соляной кислотой до $\text{pH}=3$. Выпадает желтого цвета осадок (V), выход 70% (Т. пл. 211—212) [1].

9-Антроилхлорид (VI) (не описан в литературе) получен взаимодействием 9,7 г (0,05 м) V с 20 мл хлористого тионила в присутствии 0,5 мл диметилформамида. Выделение (VI) проводилось двумя методами:

1) после отгонки непрореагировавшего хлористого тионила остаток перегонялся в вакууме при $175^{\circ}\text{C}/5$ мм рт. ст., выход 20%;

2) с целью увеличения выхода (VI) вместо перегонки в вакууме проведена перекристаллизация из петролейного эфира. Получен продукт желтого цвета с т. пл. $94-95^{\circ}\text{C}$; по данным ИК-спектров на воздухе он гидролизует до исходной кислоты. Выход 60%. Найдено, %: Cl 14,28; 14,40. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{OCl}$. Вычислено, %: Cl 14,76.

(II) получен взаимодействием эфирных растворов (VI) с пероксидом натрия при охлаждении льдом и перемешивании 1,5 ч. После добавления холодной воды ($\sim 0^{\circ}\text{C}$) и перемешивания еще в течение 0,5 ч был выделен продукт светло-желтого цвета, который хранили при низкой температуре. Содержание основного вещества, рассчитанное аналогично [2] по данным иодометрического титрования, составляло 97—98%.

Бис-(1-нафтоил) пероксид (I) — Т. пл. $97,5-98$; 98°C [3]. Ввиду высокой взрывоопасности чистого пероксида детонация может возникнуть при простом пересыпании кристаллов, например, после переосаждения с целью очистки и последующего фильтрования.

Кинетику распада пероксидов (0,02 м в бензоле) исследовали в отсутствие воздуха при 50°C . На рис. 1 представлена графическая зависимость $\lg C_0/C = f(\tau)$ для пероксида (I). Результаты термораспада показали, что пероксид (I) ($\tau_{1/2}^{50^{\circ}\text{C}} = 2$ ч 15 мин) распадается в $\sim 2,5$ раза быстрее по сравнению с бис-(2-метоксибензоил) пероксидом, одним из наиболее активных орто-замещенных пероксидов ацилов.

Исследована полимеризация α (N-ацетиламино) акриловой кислоты и бутилметакрилата в растворах (диметилформамиде и бензоле) при различных температурах в атмосфере азота (вискозиметрическим методом). Значения $\eta_{\text{отн}}$ при полимеризации бутилметакрилата в бензоле при 50 и 60°C :

	50°C	60°C
бис-(лауроила) пероксид	1,00	1,00
бис-(2-хлорбензоил) пероксид	2,07	2,99
бис-(1-нафтоил) пероксид	3,01	7,66
бис-(9-антроил) пероксид	3,48	—

На рис. 2 представлена зависимость $\eta_{\text{отн}} = f(\tau)$ при 70°C. Как видно, по иницирующей активности бис-(ароил) пероксиды могут быть расположены в ряд: бис (2,4-диметоксибензоил) пероксид < бис-(1-нафтоил) пероксид < бис-(9-антроил) пероксид.

Эти данные мы использовали при синтезе комплексообразующего полимера — поли- α (N-ацетиламино) акриловой кислоты. Так, полимеризация α (N-ацетиламино) акриловой кислоты с пероксидом (I) в диметилформамиде при 70°C прошла в 5 раз быстрее, чем с (III), а с орто-замещенным бис-(2-хлорбензоил) пероксидом — в 3 раза. После осаждения полимера эфиром, промывания на фильтре этанолом для удаления остатков мономера и инициатора, получен порошок белого цвета — поли- α (N-аце-

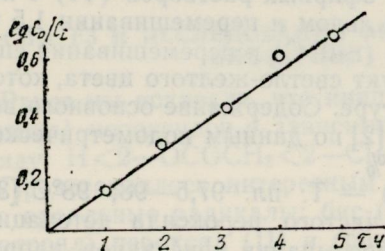
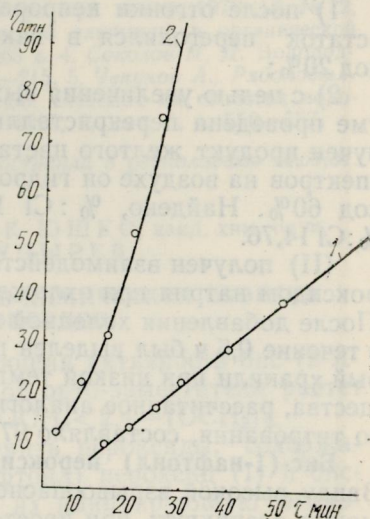


Рис. 1. Кинетика распада 0,02 м раствора в бензоле бис-(1-нафтоил)-пероксида при 50°C.

Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{отн}}$ от времени полимеризации бутилметакрилата в бензоле с инициаторами:
1-бис-(лауроила) пероксид; 2-бис-(1-нафтоила) пероксид.



тиламино) акриловая кислота, Т. пл. (с разл.) 199, 198°C [4].

ИК-спектры пероксидов были сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. На рис. 3 представлены ИК-спектры некоторых соединений, а в таблице — наиболее характеристические частоты.

В пероксиде (III), где бензольное кольцо сопряжено с СО-группой, наблюдаются небольшие и одинаковые по интенсивности полосы, характерные для ароматических структур, при 1582 и 1598 см^{-1} . При переходе к бис-(2-хлорбензоил) пероксиду интенсивность первой полосы несколько понижается и они находятся при 1571 и 1589 см^{-1} . Это может служить признаком того [5], что в последнем случае нарушается сопряжение СО-группы и бензольного кольца. Аналогичные зависимости наблюдаются и при введении в орто-положение (III) заместителей —

2-ОСОН₃, 2-ОСН₃ и 2,4-(ОСН₃)₂. Причем интенсивность этих полос ниже интенсивности полос СО-группы, которой отвечает дублет интенсивных полос. Образование дублета [2, 5] — следствие взаимодействия СО-групп между собой, но величина

$\tilde{\nu}(\text{CO}) \sim 30 \text{ см}^{-1}$, по сравнению с значительно большей величиной (60 см⁻¹) для ангидридов. Более высокочастотная полоса дублета относится к симметричным валентным колебаниям, низкочастотная — к асимметричным. Кроме того, для симметричного алифатического бис-(лаурил) пероксида дублет карбонильных полос лежит при более высоких частотах (см. таблицу), чем для арилсодержащих ацилов в пероксидах. При введении в бензольное кольцо (III) орто-заместителей нарушается сопряжение СО-группой, что проявляется в повышении ее

частоты $\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{сим}}$ и $\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{асим}}$. В спектрах изученных пероксидов при 830—887 см⁻¹ наблюдаются слабые полосы $\tilde{\nu}(\text{O—O})$ и несколько большей интенсивности $\tilde{\nu}(\text{C—OO—C})$ при 942—1001 см⁻¹.

Полоса $\tilde{\nu}(\text{CO})\text{COOH}$ в спектре 9-антройной кислоты наблюдается при 1684 см⁻¹

(рис. 3), а $\tilde{\nu}(\text{CO})\text{COCl}$ 9-антроилхлорида при 1750 см⁻¹. При получении пероксида (II) исчезают указанные полосы и появляется дублет карбонильных полос при 1773 и 1798 см⁻¹.

Таким образом, исследованные нами бис-(2-Х-бензоил)- и бис-(ароил) пероксиды являются более активными инициаторами, чем применяемый в промышленности — бис-(лаурил) пероксид. Их ИК-спектры имеют ряд отличительных черт, связанных с присутствием полос поглощения, отвечающим как характеристическим частотам колебаний самой пероксидной группы, так и примыкающих к ней функциональных групп, в первую очередь карбонильной.

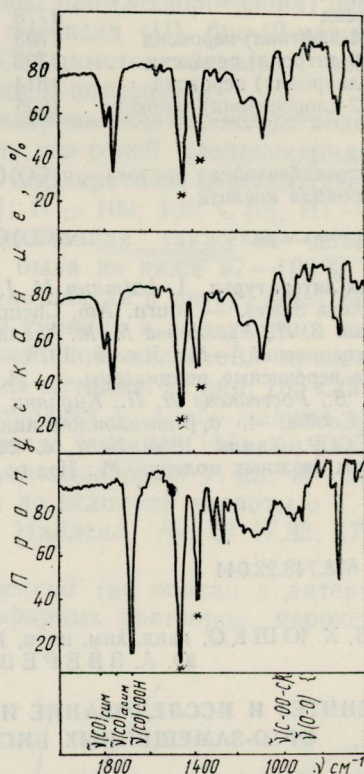


Рис. 3. ИК-спектры соединений (в суспензии в вазелиновом масле, полосы поглощения отмечены звездочками); а-бис-(1-нафтоила) пероксида; б-бис-(2-антроила) пероксида; в — 9-антройной кислоты.

Соединение	$\nu(\text{CO})_{\text{сим}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{асим}}$	$\nu_{\text{аром}}$		$\nu(\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu(\text{CO})$ COOH
бис-(бензоил) пероксид	1782	1759	1598	1582	997	854	—
бис-(2-ацетоксибензоил) пероксид	1792	1767	1595	1575	960	836	—
бис-(2-метоксибензоил) пероксид	1800	1761	1605	1585	980	840	—
бис-(2,4-диметоксибензоил) пероксид	1778	1756	1600	1582	949	837	—
бис-(1-нафтоил) пероксид	1793	1755	1592	1578	942	850	—
бис-(9-антроил) пероксид	1798	1773	—	—	952	841	—
бис-(лауроила) пероксид	1814	1782	—	—	1058	887	—
бис-(2-хлорбензоил) пероксид	1805	1781	1589	1571	1001	830	—

2-ацетоксибензойная кислота $\tilde{\nu}(\text{CO})\text{OCOCH}_3=1746 \text{ см}^{-1}$ 1673
9-антройная кислота

9-антроилхлорид $\tilde{\nu}(\text{CO})\text{COCl}=1773 \text{ см}^{-1}$ 1684

Список литературы: 1. Latmann M. J., May E. L., Mosettic E. Studies in the Anthracene Series. — Journ. Am. Chem. Soc. 1948, 70, p. 1079—1081. 2. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. — М.: Химия, 1978. — 287 с. 3. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. — М.: Химия, 1972. — 376 с. 4. Кильдишева О. В., Ростейкене Л. П., Кнунянц И. Л. Превращение меркаптоаминокислот. Сообщ. 4. α, β -дигалондо- α -ациламинопропионовые кислоты. — Изв. АН СССР. Химия, 1955, № 2, с. 260—263. 5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 216 с.

Поступила в редколлегию 28.11.89.

УДК 678.743.22.044

В. К. ЮШҚО, канд. хим. наук, Г. Г. ПУПЫРЕВ, Л. П. ТКАЧ,
Ю. А. ЗВЕРЕВА, канд. хим. наук

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ БИС-(БЕНЗОИЛ) ПЕРОКСИДОВ

Органические пероксиды различных классов широко применяются в качестве инициаторов радикальной полимеризации винильных соединений, в связи с чем различным аспектам реакции полимеризации в присутствии пероксидов посвящено большое количество работ. Так, обзор работ по изучению скоростей инициирования при полимеризации стирола и метилметакрилата до 1953 г. был сделан в [1], а более поздней литературы до 1958 г. в [2]. Методам синтеза и свойствам различных по структуре диацильных пероксидов посвящены работы [3—5]. В отечественном производстве поливинилхлорида применяются следующие иници-

циаторы и иницирующие композиции: бис-(лауроила)-пероксид, бис-(2-этилгексил) пероксидкарбонат, бис-(циклогексил)-пероксидкарбонат, (ацетилциклогексилсульфонил) пероксид, азодиизобутиронитрил, бис-(лауроила) пероксид + бис-(2-бутоксизтил) пероксидкарбонат и др. Однако нестабильность, взрывоопасность, легкость гидролиза и растворимость в водно-щелочной среде при суспензионной полимеризации затрудняют использование ряда инициаторов и их композиций.

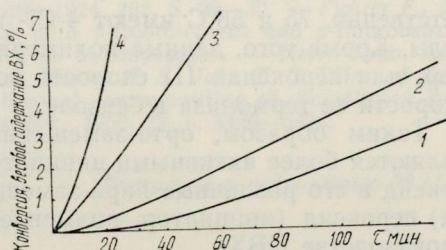
Нами синтезированы нерастворимые в воде, симметричные орто-замещенные бензоилпероксиды: бис-(2-хлорбензоил) пероксид (I), бис-(2-ацетоксибензоил) пероксид (II), бис-(2-метоксибензоил) пероксид (III), бис-(2,4-диметоксибензоил) пероксид (IV) и изучена их иницирующая активность.

Пероксиды I—IV получали ацилированием пероксида водорода в присутствии едкого натра или его солей хлорангидридами соответствующих кислот, а затем двухкратным переосаждением очищали: I — Т. пл. 99; 100° С [5]; II — 109; 109° С [6]; III — 79; 80° С [7]. Чистота перекисей, определенная также по данным иодометрического титрования [8], была не ниже 97—100%.

2,4-Диметоксибензоилхлорид (не описан в литературе) получали взаимодействием хлористого тионила в присутствии диметилформамида с 2,4-диметоксибензойной кислотой, предварительно очищенной кислотносолевым методом. Т. кип. 155° С/5 мм рт. ст. Выход 75%. Полученный продукт — слабо-желтые кристаллы, растворимы в ацетоне, бензоле, ледяной НАс, не растворимы в воде, эфире, предельных углеводородах. Т. пл. 49—50° С. На воздухе быстро гидролизуются до исходной кислоты с Т. пл. 102° С и по данным ИК-спектров. Найдено, %: Cl 17,33; 17,20. $C_9H_9O_3Cl$. Вычислено, %: Cl 17,7.

Бис-(2,4-диметоксибензоил)пероксид (не описан в литературе) получен взаимодействием эфирных растворов пероксида

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации хлористого винила, иницированной: 1 — ПБ ($2,95 \cdot 10^{-3}$ м/л хлористого винила (ХВ)); 2 — ПБ ($8,6 \times 10^{-3}$ м/л ХВ); 3 — пероксид III ($2,8 \cdot 10^{-3}$ м/л ХВ); 4 — пероксид III ($8,4 \cdot 10^{-3}$ м/л ХВ).



натрия с 2,4-диметоксибензоилхлоридом при охлаждении 0—5° С и интенсивном перемешивании. Происходит выпадение белого, не растворимого в эфире осадка, который промывали декантацией охлажденным эфиром и в дальнейшем хранили при низкой

температуре. Содержание основного вещества по данным иодометрического титрования составляло 96—98%.

Кинетику полимеризации хлористого винила изучали в массе дилатометрическим методом в отсутствие воздуха при 50°C, в интервале концентраций пероксида $(2,8—8,4) \cdot 10^{-3}$ моль/л мономера. На рис. 1 представлены кинетические кривые начальной стадии полимеризации хлористого винила, инициированной бис-(2-метоксибензоил) пероксидом и для сравнения с бис-(бензоил) пероксидом (ПБ). Скорость полимеризации определялась из наклона кривых на графике: процент превращения — время, причем различный

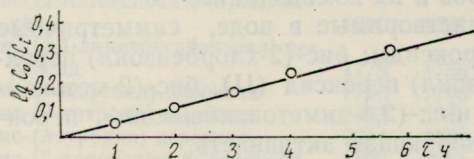


Рис. 2. Кинетика распада 0,02 м раствора в бензоле пероксида III при 50°C.

наклон связан с активностью инициатора.

Как видно из рисунка, пероксид III имеет начальную скорость полимеризации $(3,1 \cdot 10^{-2})$ моль/л·с в 5 раз более высокую, чем при иницировании бис-(бензоил) пероксидом, т. е. влияние метокси-заместителя в орто-положении бензольного кольца на прочность — O—O-связи очень существенно.

Изучена также кинетика распада в отсутствие воздуха при 50°C 0,02 моль бензольных растворов пероксидов. Количество неразложившегося пероксида определяли иодометрическим титрованием. На рис. 2 представлена графическая зависимость $\lg C_0/C = f(\tau)$ для пероксида III. Результаты термоллиза показали, что в условиях опыта период полураспада $\tau_{1/2}^{50^\circ}$ для III составляет 5 ч 45 мин, в то время как бис-(бензоил) пероксид в инертных растворителях имеет такой же период полураспада (4—6 ч) лишь при 80°C. Как следует из литературных данных, значительно больший $\tau_{1/2} = 10$ ч и при более высокой температуре, соответственно, 75 и 58°C имеют 4-Cl- и 2-CH₃-бис-(бензоил) пероксиды. Кроме того, данные полимеризации показали, что, например, для пероксида III скорость полимеризации соответствует скорости ее термоллиза в бензоле.

Таким образом, орто-замещенные бис-(бензоил) пероксиды являются более активными инициаторами, чем бис-(бензоил) пероксид и его различные пара-замещенные, а также бис-(лауроил) пероксид (инициатор, применяемый в промышленности при производстве ПВХ).

На примере полимеризации бутилметакрилата в атмосфере азота, инициированной перекисями, нами разработана методика определения относительной активности инициаторов вискозиметрическим методом. Предполагая, что на начальных стадиях полимеризации (глубина конверсии не более 10%) характеристическая вязкость $[\eta]$ продукта полимеризации сохраняется при-

близительно постоянной и справедливо уравнение $\eta_{уд} = [\eta] \cdot C$, строили графическую зависимость $\eta_{отн} = f(\tau)$.

На рис. 3 представлены полученные данные, откуда следует, что по иницирующей активности пероксиды можно расположить в ряд: ПЛ < II < III < IV, где ПЛ — бис-(лауроил) пероксид. Кроме того, отмечено увеличение выхода полимера α (N-ацетиламино) акриловой кислоты при применении инициаторов в этом же ряду. Эти данные согласуются с определенными при изучении кинетики полимеризации винилхлорида.

Увеличение иницирующей активности изученных орто-замещенных бис-(бензоил) пероксидов, по сравнению с незамененным, позволяет сделать заключение, что наряду с М-эффектом важная роль в гомолитическом распаде — 0—0-связи принадлежит стерическим факторам.

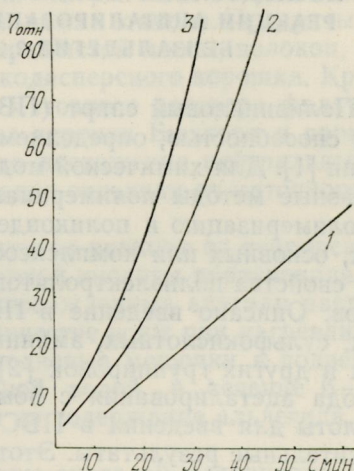


Рис. 3. Зависимость $\eta_{отн}$ от времени полимеризации бутилметакрилата в бензоле с инициатором: 1 — ПЛ; 2 — пероксид III; 3 — пероксид IV.

Список литературы: 1. Tobolsky A. V., Baysal B. Reaction Between styrene and ring disulfides — copolymerization effected by the chain — transfer reaction. — Journ. Polymer. Sci., 1953, 11, p. 471—473. 2. Gopalan M. R., Sanjappa M. Rates of initiation in the polymerisation of vinyl monomers. — Journ. Sci. Ind. Res. India., 1961, 20A, p. 87—90. 3. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. — М.: Химия, 1972. — 444 с. 4. Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений. — М.: Химия, 1979. — 392 с. 5. Карножицкий В. Н. Органические перекиси. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961. — 150 с. 6. Vaninol L., Herzer F. Zur Darstellung des acetylsalicylsäureperoxydes. Archiv der Pharmazie, 1924, 262, S. 29—30. 7. Fichter F., Rosenzweig I. Electrochemical research with p-fluorotoluene and p-fluorobenzoic acid di-p-fluorobenzoyl peroxide and its decomposition. — Helv. Chim. Acta, 1935, 18, p. 238—243. 8. Swain C. J., Walter H. S., John T. C. Effect of structure on the Rates of Spontaneous thermal Decomposition of Substituted Benzoyl Peroxides. — Journ. Am. Chem. Soc., 1950, 72, p. 5426—5434.

Поступила в редколлегию 28.11.80.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ АЦЕТАЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА БЕНЗАЛЬДЕГИД-2,4-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Поливиниловый спирт (ПВС) отличается высокой реакционной способностью, определяемой наличием в нем гидроксильных групп [1]. Для химической модификации ПВС применяют разнообразные методы полимераналогичных превращений, привитую сополимеризацию и поликонденсацию. Введение в ПВС кислотных, основных или комплексообразующих группировок придает ему свойства полиэлектролитов, в частности, ионитов и комплексообразователей. Описано введение в ПВС карбоксильных, фосфорнокислых, сульфокислотных, аминных, пиридиновых, иминодиацетатных и других группировок [2]. Было показано, что применение метода ацеталирования с помощью бензальдегид-2,4-дисульфокислоты для введения в ПВС сульфокислотных групп дает положительные результаты. Этот метод был положен нами в основу получения растворимого в воде сульфопроизводного ПВС, с целью исследовать его как сильный полиэлектролит.

Для получения поливинилсульфобензалей был взят порошкообразный ПВС квалификации ч, для которого были определены растворимость, молекулярная масса, кислотное число и содержание остаточных ацетатных групп. В качестве ацетилирующего агента применяли динатриевую соль бензальдегид-2,4-дисульфокислоты. Синтез проводили в гомогенной водной среде. В качестве катализатора использовали серную кислоту, так как муравьиная и хлоруксусные кислоты не могут создать нужную кислотность реакционной массы, достаточную для достижения максимальной степени ацеталирования ПВС применяемым ацетилирующим агентом.

Синтез проводили в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной холодильником, мешалкой и термометром, и погруженной в термостат. Модуль ванны поддерживался равным 1 : 40, температура 70°C. Время ацеталирования варьировалось от 1 до 20 ч. Степень ацеталирования регулировали либо количеством ацетилирующего агента, либо продолжительностью реакции.

Компоненты реакционной смеси готовили следующим образом: а) 10 г ПВС заливали 150—200 мл дистиллированной воды, оставляли на сутки, затем окончательно растворяли при нагревании на водяной бане; б) рассчитанное количество динатриевой соли бензальдегид-2,4-дисульфокислоты растворяли в 100—150 мл горячей воды. Порядок приготовления реакционной смеси должен быть следующим: раствор катализатора осторожно до-

бавляется в раствор альдегида, после чего кислый раствор ацетилирующего агента осторожно, по каплям приливается к раствору ПВС, предварительно помещенному в реакционную колбу.

Для выделения продуктов реакции в теплую (35—40°C) реакционную массу по каплям при энергичном перемешивании выливали 7-кратный объем метанола или этанола. Продукты реакции осаждались в виде белой творожистой массы, волокон, крупных или мелких хлопьев или тонкодисперсного порошка. Крупнодисперсные осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием через капроновую ткань на воронке Бюхнера и промывались спиртом от катализатора до достижения нейтральных вод фильтрата. Мелкодисперсные осадки отделяли от маточного раствора центрифугированием.

Окончательную отмывку продуктов реакции от непрореагировавшего альдегида и остатков серной кислоты производили с помощью диализа. Для этого свежессажденные ацетали растворяли в трехкратном по объему количестве воды при нагревании на водяной бане, помещали в коллодиевые мешочки и подвергали диализу горячей дистиллированной водой в течение 6—24 ч. Промывные воды анализировали на содержание альдегида, сульфат-иона и ацетала.

По окончании диализа растворы ацеталей выпаривали до половины исходного объема и снова осаждали 7-кратным объемом спирта. При этом получали белые мелкозернистые осадки. Осушку ацеталей проводили в чашках Петри в эксикаторах над свежепрокаленным хлористым кальцием. Выход продуктов реакции после всех операций составлял 50—60% от теоретического.

Определение молекулярной массы ПВС производили вискозиметрическим методом [3] в вискозиметре Убеллоде при температуре 25°C. Результаты измерений показали, что молекулярная масса исходного ПВС составляет 64000 ± 15000 .

Кислотное число ПВС и полученных ацеталей, характеризующее содержание в ПВС и его производных серной кислоты, оценивали титриметрически. Было определено также содержание остаточных ацетатных групп. Степень ацеталирования ПВС определялась двумя способами: а) по содержанию серы (весовым методом и методом Шенигера); б) по содержанию ацетальных групп (методом оксимирования). Все методы дали согласующиеся результаты.

Результаты проведенных измерений и анализов приведены в таблице.

Как видно, кислотное число и число остаточных ацетатных групп в ПВС по мере протекания реакции ацеталирования резко уменьшаются и практически сводятся к нулю. Это свидетельствует о том, что в процессе ацеталирования в присутствии кислотного катализатора происходит дальнейшее омыление эфирных групп и замена их ацетальными. Кроме того, можно сделать вывод, что в примененных нами условиях синтеза реакция

Молярное соотноше- ние ПВС/ альдегид, %	Массовая доля H_2O , %	Продолжи- тельность реакции, ч	Выход ацета- ля, % от те- оретического	Кислотность, мг КОН, г ацетала	Массовая доля, %			Степень аце- тирования, %
					ацетильные группы, 10 ³	сера	ацеталь- ные груп- пы	
ПВС	—	—	—	5,11	367	—	—	—
1:0,005	20	5	58	0,080	9,45	1,1	4,8	6,3
1:0,010	20	5	55	0,084	8,10	2,1	10,0	12,3
1:0,015	20	3	49	0,086	5,80	3,7	16,6	22,0
1:0,15	20	5	62	0,084	5,70	4,2	18,8	24,8
1:0,15	20	7	64	0,080	5,30	4,2	19,1	25,0
1:0,60	3	5	45	0,081	5,24	4,2	19,0	25,1
1:0,60	5	5	50	0,070	4,10	5,1	24,4	32,2
1:0,20	20	5	61	0,076	3,95	5,7	25,8	34,3
1:0,28	20	5	65	0,070	3,50	7,2	32,6	42,8
1:0,60	10	5	42	0,094	3,50	7,7	34,5	45,5
1:0,35	20	5	58	0,080	3,10	8,5	38,4	50,5
1:0,40	20	5	52	0,064	3,00	9,8	44,1	58,2
1:0,80	20	5	50	0,060	2,00	11,0	49,3	65,0
1:0,60	20	10	51	0,070	1,20	11,0	49,5	65,2
1:0,80	30	5	50	0,060	1,00	11,1	49,8	65,8

этерификации ПВС в присутствии кислотного катализатора не протекает.

Продукт реакции ацеталирования ПВС обычно является неполным ацеталем, в котором всегда присутствуют три вида функциональных групп: ацетатные, гидроксильные и ацетальные. Кроме того, поскольку ПВС имеет 1,3-гликолевую структуру [1], стехиометрический предел реакции не может быть достигнут. Статистический расчет Флори показал, что при достаточной длине цепи ПВС и при отсутствии пространственных затруднений и неизменной доступности гидроксильных групп для реакции конденсации в процессе ее развития примерно 14% гидроксильных групп должны оставаться свободными после реакции.

Для выбора оптимальных условий получения поливинилсульфобензалаей с максимальной степенью замещения было исследовано влияние соотношения концентраций реагирующих компонентов, концентрации катализатора и продолжительности реакции.

Для характеристики влияния концентрации катализатора на скорость реакции, и степень ацеталирования были поставлены опыты с 3, 5, 20 и 30% серной кислоты. Результаты показали, что увеличение концентрации катализатора значительно ускоряет реакцию ацеталирования и приводит к росту степени замещения. Вместе с тем, повышение концентрации катализатора более 20% существенно не влияет на условия протекания реакции, но может усложнить процесс отмывки продуктов реакции от серной кислоты. Из этого следует, что наиболее подходящей является 20%-ная концентрация серной кислоты.

Эксперименты также показали, что ход реакции ацеталирования сильно зависит от продолжительности реакции. По мере протекания процесса наблюдалось последовательное нарастание числа ацетальных групп, причем предел достигается примерно к 5 ч. Дальнейшее проведение реакции не приводит к заметному увеличению степени замещения гидроксильных групп в ПВС.

Из таблицы видно, что предел степени ацеталирования ПВС динатриевой солью бензальдегид-2,4-дисульфокислоты составляет 65%. Количество ацетилирующего агента, теоретически необходимое для образования полного поливинилацетала, составляет 0,5 моль на 1 моль элементарного звена ПВС. Введение в реакцию избытка альдегида против теории не приводит к заметному росту замещения гидроксильных групп ПВС на ацетальные. Вместе с тем значительный избыток альдегида затрудняет очистку и последующее выделение продукта реакции. В отдельных случаях после длительной диализной очистки (более 24 ч) продуктов реакции от большого количества непрореагировавшего альдегида эти продукты выделить из раствора не удалось.

В связи с этим при синтезе поливинил-2,4-дисульфобензалей степень ацеталирования удобнее регулировать не длительностью реакции и последующим выделением продуктов реакции через определенные промежутки времени, а количеством добавляемого ацетилирующего агента, взятом в небольшом избытке относительно рассчитанного для задаваемой степени замещения.

Таким образом, на основании проведенных опытов можно заключить, что оптимальными условиями получения поливинил-2,4-дисульфобензалей ПВС являются следующие: модуль ванны 1 : 40, температура реакции +70°C, продолжительность реакции 5 ч. Регулирование степени замещения ПВС следует осуществлять, варьируя количество ацетилирующего агента.

Список литературы: 1. Ушаков С. П. Поливиниловый спирт и его производные. М. — Л.: Изд. АН СССР, 1969. — 866 с. 2. Вольф Л. А., Меос А. И. Волокна специального назначения. — М.: Химия, 1971. — 223 с. 3. Таггер А. А. Физикохимия полимеров. — М.: Химия, 1978. — 544 с.

Поступила в редколлегию 24.12.80.

УДК 542.183

М. Я. МАЛЫХИН, канд. геол.-минерал. наук, Ю. И. ИГНАТОВ

СОРБЦИОННЫЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ПОДГОТОВКИ ПОПУТНЫХ ПРОМЫСЛОВЫХ ВОД К ЗАКАЧКЕ

Подготовка попутных промысловых вод газовых и газоконденсатных месторождений (ППВ) к закачке сводится в основном к удалению механических примесей и закисного железа, которое может быть источником новых коллоидообразований в призабойной зоне пласта. Время, необходимое для подготовки ППВ, лимитируется процессом удаления железа. По существующей

методике этот процесс осуществляется путем естественного окисления закисного железа в окисное с использованием прудов-отстойников. При этом неизбежен контакт с воздушной средой, что не безвредно для последней, поскольку ППВ содержат вредные вещества, способные испаряться. Сооружение закрытых прудов экономически нерентабельно. Использование в этих целях небольших емкостей-накопителей возможно при условии интенсификации водоподготовки. Была предпринята попытка осуществления процесса окисления железа в ППВ в динамическом режиме, т. е. в процессе ее фильтрации через слой песка. При этом песчаный фильтр может быть использован и для удаления механических примесей [1].

Окисление закисного железа в ППВ можно представить уравнением $4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 8\text{CO}_2$. Частицы песка, имеющие на поверхности отрицательный заряд, сорбируют положительно заряженные мицеллы гидроокиси железа. Поскольку процессы окисления и сорбции являются сопряженными, то убыль гидроокиси железа из ППВ будет способствовать ускорению окисления новых порций закисного железа. Максимальное каталитическое действие песка может быть обеспечено лишь в условиях динамического режима, т. е. когда ППВ постоянно контактирует с новыми порциями песка.

Эффективность этого метода проверена в лабораторных условиях. Методика заключалась в том, что через песчаный фильтр ($\Phi = 30$ мм) с отводами на различном уровне высоты слоя песка пропускали ППВ в линейной скоростью 3 м в час. При появлении первой порции фильтрата на выходе отбирали пробы ППВ со всех отводов и анализировали на содержание закисного железа и кислорода:

Время фильтрации, мин	0	4	8	12	16	20	24	28	32
длина слоя песка, см	0	20	40	60	80	100	120	140	160
Закисное железо, мг/л	48	34	25	18	11	6	4	2	1
Кислород	6,2	4,4	3,2	2,4	1,6	1,0	0,8	0,6	0,4

Проводились также исследования кинетики окисления закисного железа в прудах-отстойниках:

Время, сут.	0	1	2	3	4	5	6	7
Закисное железо, мг/л	36	26	21	18	15	12	10	9
Кислород	9,2	8,2	7,6	7,0	7,1	—	—	—

Результаты этих исследований показали, что практически полный процесс окисления в динамическом режиме протекал примерно за 30 мин, в то время как аналогичный процесс в прудах-отстойниках завершался не ранее чем через неделю. В динамическом режиме окисление и сорбция железа происходят одновременно с продвижением ППВ вдоль слоя песка. Из этого следует,

что полное окисление железа должно осуществляться в определенной зоне слоя песка идентично «рабочему» слою сорбента при осуществлении сорбционных процессов в динамических условиях. Следовательно, для определения технологических параметров песчаного фильтра можно использовать те же расчеты и экспериментальные приемы, которые имеются в практике сорбционной технологии. На основе критического анализа литературного материала в этом направлении [2, 3] для практического осуществления динамического режима подготовки ППВ к закачке технологические параметры песчаного фильтра следует определять в такой последовательности: исходя из общего количества ППВ, накапливаемого в водосборнике за сутки, рассчитывают необходимую мощность фильтра (м^3 в час); рассчитывают величину сечения фильтрационной колонки по отношению мощности фильтра к линейной скорости фильтрации; экспериментально в лабораторных условиях определяют величину «рабочего» слоя песка в фильтре. Этот параметр можно определять при любых сечениях колонки. В практических целях берут величину слоя примерно в полтора-два раза большую по сравнению с расчетной или экспериментально найденной.

Как показали лабораторные испытания, оптимальная линейная скорость фильтрации, обеспечивающая равномерное прохождение ППВ по всей длине колонки с учетом гидравлического сопротивления и наличия механических примесей в ней, не должна превышать 5—6 м в час. Средний диаметр зерен песка не менее 1 мм и оптимальное соотношение в ППВ кислорода и закисного железа 1 : 7. В этом случае при содержании в ППВ закисного железа до 100 мг/л высота «рабочего» слоя песка не превышает 2 м. Указанные усредненные параметры можно рекомендовать для проектирования фильтрационных установок различной мощности.

Список литературы: 1. Миронов Е. А. Закачка сточных вод нефтяных месторождений в продуктивные и поглощающие горизонты. — М.: Недра, 1976. — 196 с. 2. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорции и хроматографии. — М.: Наука 1964.—136 с. 3. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. — М.: Химия, 1976. — 208 с.

Поступила в редколлегия 10.12.80.

УДК 542.114.7.644.6.72

Т. К. СТЕПАНЧЕНКО, Ю. И. ИГНАТОВ, Д. С. БИДНАЯ,
канд. хим. наук

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕВЫХ ФОРМ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Ароматические амины и их производные — сырье для получения сверхпроводимых полимеров. Перспективными в этом отношении являются солевые формы аминов, имеющие в своем

составе анионы с большой донорной силой. Синтез таких препаратов обычным химическим методом трудоемкий и не всегда позволяет получить препараты в чистом виде [1, 2]. Исследуем возможность получения указанных препаратов, используя ионообменные равновесия на ионитах. Эффективность такого метода опробована на примере получения роданистого анилина и *p*-фенилендиамин. Синтез указанных веществ непосредственно из анилина и роданистой кислоты требует наличия чистых препаратов, что связано с большими трудностями. Используя иониты, можно синтезировать те же соли аминов исходя из более доступных и более чистых веществ. При этом можно использовать два варианта:

1. Получение роданистой кислоты по прописи, указанной в [3]. Затем использовать эту кислоту для реакции с чистым анилином или обработать этой кислотой аминную форму ионита КУ-2.

2. Вариант одностадийного получения солей аминов по схеме $[КУ-2] \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_3 + \text{KCNS} \rightarrow \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_3\text{CNS} + [КУ-2]\text{K}$,

$[КУ-2] \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_3$ представляет анилиновую форму ионита КУ-2.

Эта форма сорбента может быть получена путем насыщения водородной или солевой формы ионита солями амина в статических условиях по известной методике [4]. На наш взгляд, перспективным является второй вариант синтеза, поскольку он не связан с использованием роданистой кислоты. Кроме того, одностадийный процесс синтеза менее трудоемок. В целях рационального выбора оптимального режима синтеза в статических условиях по известным методикам [4] определены сорбционные параметры.

Т а б л и ц а 1

Система	Растворитель	a_{max} мг. = = экв.	$\sim k$
$[КУ=2] \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_3 + \text{KCNS}$	(H ₂ O)	3,4	0,69
$[КУ=2]\text{K} + \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	(H ₂ O)	2,8	0,57
$[КУ=2]\text{K} + \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	(0,2 м. д. ацетон)	3,5	3,88
$[КУ=2]\text{K} + \text{p-фенилендиамин}$	(H ₂ O)	3,3	1,31
$[КУ=2]\text{K} + \text{p-фенилендиамин}$	(0,2 м. д. ацетон)	2,2	3,08
$[КУ=2] + \text{p-фенилендиамин}$	(0,2 м. д. CH ₃ COOH)	2,9	0,14
$[КУ=2] + \text{p-фенилендиамин}$	(0,8 м. д. CH ₃ COOH)	1,4	1,60
$[КУ=2]=\text{H} + \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	(H ₂ O)	3,2	0,66
$[КУ=2]=\text{H} + \text{H}_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	(H ₂ O)	3,4	1,31

* Расчеты сделаны с учетом одновалентного иона *p*-фенилендиамина.

ионита КУ-2 по отношению к объектам исследования. Значения величины предельной емкости сорбента ($a_{\max}$) рассчитывали на основании изотерм сорбции. Для расчета константы сорбционного равновесия ($\tilde{k}$) применялась формула Б. П. Никольского и А. Т. Давыдова [5]. Данные табл. 1 показывают, что ионит КУ-2 обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к аминам, значения свидетельствуют о допустимости проведения опытов в динамических условиях (метод фронтальной хроматографии). Получение аминных форм сорбента рационально осуществлять в статических условиях, используя водные растворы солянокислых аминов. Процесс десорбции аминов, т. е. непосредственно синтез солей аминов, можно проводить из водных растворов, но лучше из водно-ацетоновых. Оптимальный вариант одностадийного метода получения роданидов исследуемых аминов можно представить в такой последовательности: заполнение колонки набухшим ионитом КУ-2 в аминной форме; фильтрация через слой сорбента в колонке раствора роданистого калия (скорость фильтрации 800 л/ч на 1 м² сечения колонки, концентрация роданида калия 0,5 н).

Растворы при фильтровании собирают отдельными порциями и контролируют на содержание иона калия. При появлении в последней порции следов калия фильтрацию прекращают, фильтраты суммируют и сливают для кристаллизации. Как показали результаты экспериментов, кристаллизация эффективнее протекает из водных растворов, хуже — из водно-ацетоновых, что предопределило получать соли аминов также из водных растворов. Стадия десорбции аминов растворами роданида калия позволяет кроме синтеза солей аминов одновременно получать и калиевую форму сорбента, которая может быть использована для получения аминных форм ионита.

Таблица 2

Процесс	Выход соли амина, %	Примеси %
$[КУ-2] \left\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \right\rangle \text{NH}_3 + \text{KCNS} \rightarrow \left\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \right\rangle \text{NH}_3\text{CNS} +$ $+ [КУ-2] \text{ К}$	66,4	0,15
$[КУ-2] \left\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \right\rangle \text{NH}_3 + \text{HCNS} \rightarrow \left\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \right\rangle \text{NH}_3\text{CNS} +$ $+ [КУ-2] \text{ Н}$	87,4	$1 \cdot 10^{-5}$
$[КУ-2] \text{ Н}_2\text{N} \left\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \right\rangle \text{NH}_2 + \text{HCNS} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{N} \left\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \right\rangle \text{NH}_2\text{CNS} + [КУ-2] \text{ Н}$	59,2	$1 \cdot 10^{-5}$

Результаты исследования в динамических условиях представлены в табл. 2, где сопоставлены выход и чистота продукта, по-

лученного при одностадийном и при двухстадийном режимах синтеза. Анализ приведенных результатов показывает, что двухстадийный режим позволяет получить продукт с большим выходом и лучшего качества. Оптимальный вариант двухстадийного метода получения солей аминов можно представить в такой последовательности:

а) заполнение колонки набухшим в воде ионитом КУ-2 в водородной форме;

б) фильтрация через эту колонку 0,4 н. раствора роданистого калия (указанная концентрация раствора является предельной для получения относительно устойчивой роданистоводородной кислоты);

в) заполнение другой колонки аминной формой ионита КУ-2;

г) фильтрация через эту колонку раствора роданистоводородной кислоты.

Фильтрат контролируют на выходе на содержание солей аминов бромат-бромитным методом. При отсутствии аминов в фильтрате фильтрацию прекращают, фильтраты суммируют и кристаллизуют соли аминов.

Таким образом, для получения солей аминов следует рекомендовать два указанных метода синтеза. Выбор более рационального из них мотивируется дальнейшим практическим использованием получаемого продукта. Преимуществом предлагаемых методов является тот факт, что в качестве исходных веществ используются доступные препараты. Роданистый анилин, полученный по предлагаемому методу, кристаллизуется в виде бело-розовой соли, роданистый п-фенилендиамин — в виде перламутрово-белых кристаллов.

Список литературы: 1. *Руководство по препаративной неорганической химии.* — М.: Изд-во иностр. лит., 1956. — 895 с. 2. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Жд.* Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 518 с. 3. *Вулих А. И.* Ионообменный синтез. — М.: Химия, 1973. — 231 с. 4. *Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л.* Методы исследования ионитов — М.: Химия, 1976. — 207 с. 5. *Давыдов А. Т., Понировская Л. И.* Исследование обменной сорбции анионов солей органических кислот в зависимости от их строения. — Коллоидный журнал, 1962, 24, с. 546. 6. *Коростелев П. П.* Химический анализ черных металлов. — М.: Металлургия, 1979. — 271 с.

Поступила в редколлегию 8.12.80.

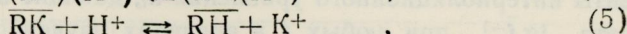
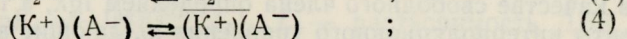
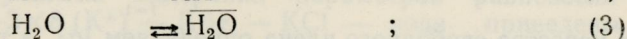
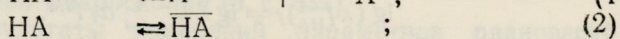
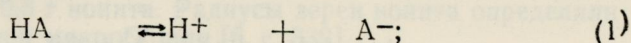
УДК 541.186.23

Ю. М. ХОРОШЕВСКИЙ, канд. хим. наук, Г. С. ЗАСЛАВСКАЯ, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ КУ-2×8 (K⁺) — 5,5'-ДИЭТИЛБАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА — ХЛОРИД КАЛИЯ — ВОДА

Метод, широко используемый для измерения параметров равновесий в растворах [1], впервые применен для исследования

сорбционных равновесий. В системах, подобных исследуемой, возможны равновесия:



где HA , A^- — молекула и анион слабой кислоты; (K^+) (A^-) — фоновая соль; $\overline{\text{RH}}$, $\overline{\text{RK}}$ — водородная и солевая формы катионита КУ-2×8. Индексом — обозначена фаза ионита.

Условия эксперимента выбраны таким образом, что равновесие (5) можно было не учитывать. Параметры равновесий (3) и (4) не рассчитывались, но экспериментально изучались, так как сведения об этих равновесиях необходимы для точной оценки ионной силы раствора и равновесных концентраций всех компонентов системы. Применяя к (1) и (2) закон действующих масс, закон сохранения массы и заряда, путем несложных преобразований получаем расчетное уравнение:

$$(\bar{\lambda})_i = (\lambda f_{\text{HA}} \bar{f}_{\text{HA}}^{-1})_I = \left(\frac{\bar{A} \bar{v} - A_i v_i}{A_i \bar{v}_i} \right) \left(1 + \frac{1}{(K f_{\text{HA}} \bar{f}_{\text{A}^-}^{-1})_I h_i^{-1}} \right). \quad (6)$$

Здесь f , $\bar{f}$ — коэффициенты активности соответствующих частиц в растворе и в фазе ионита; λ — термодинамическая константа распределения HA ; K — термодинамическая константа диссоциации HA ; $\bar{v}$ — исходный объем раствора с заданной концентрацией слабого электролита A и заданной концентрацией фоновой соли I ; v_i — равновесный объем раствора (внешнего); A_i — равновесная концентрация HA во внешнем растворе; $\bar{v}_i$ — равновесный объем внутреннего раствора (фаза ионита); h_i — активность оксоний-ионов.

Значения K , f_{HA} и $\bar{f}_{\text{A}^-}$ рассчитывались предварительно по результатам потенциометрического титрования растворов 5,5'-диэтилбарбитуровой кислоты (ДБК) растворами сильного основания, а также по результатам измерения растворимости ДБК при заданных ионных силах. Методика исследований описана в [2]; A_i , h_i определялись в процессе изучения сорбционных равновесий. Значения v_i и $\bar{v}_i$ определялись по данным дополнительных опытов по изучению набухания КУ-2×8 (K^+) в растворах хлорида калия различных концентраций.

Рассчитав значения $(\bar{\lambda})_I$ при всех заданных значениях I и используя ранее полученные значения f_{HA} , получаем набор значений $(\lambda \bar{f}_{\text{HA}}^{-1})_I$ при разных I .

Выражая зависимость $\lg(\lambda f_{\text{HA}}^{-1})_I$ от I уравнением

$$\lg(\lambda f_{\text{HA}}^{-1})_I = \lg \lambda + \sum_{i=1}^n a_i I^{i/2}, \quad (7)$$

в качестве свободного члена определяем $\lg \lambda$, а также коэффициенты интерполяционного уравнения a_i , дающие возможность расчета $\lg f_{\text{HA}}^{-1}$ при любых I в пределах изученного интервала.

Таким образом, для полной характеристики системы типа ионит — слабый электролит — сильный электролит — вода необходим набор параметров: термодинамические константы всех равновесий, включая сорбционные; коэффициенты активности молекул и ионов в водно-солевом растворе и в фазе ионита; коэффициенты интерполяционных уравнений, дающих возможность оценки коэффициентов активности при любых I в пределах изученного интервала.

Предложенный нами метод исследования позволяет с удовлетворительной точностью получить набор указанных параметров.

Экспериментальная часть. Все растворы готовили на дважды перегнанной воде с удельной электропроводностью не выше $2 \cdot 10^{-6}$ ом $^{-1}$. 5,5'-диэтилбарбитуровую кислоту очищали двойной перекристаллизацией из воды и высушивали до постоянной массы при 110° С. Чистоту проверяли по температуре плавления, идентичности УФ-спектров и результатам элементного анализа. Фоновую соль предварительно исследовали на содержание кислотнo-основных примесей [3] и в случае необходимости нейтрализовали. Подготовку катионита проводили по методике, описанной в [4, с. 79]. Активность оксоний-ионов измеряли в цепи с переносом, состоящей из стеклянного и хлоридсеребряного электродов. Концентрацию ДБК при изучении ее растворимости и распределения определяли спектрофотометрически. Техника потенциометрического титрования и исследования растворимости подробно описана в [2]. При изучении распределения ДБК между водно-солевыми растворами и катионитом использовалась следующая методика: 0,6 г КУ-2×8 (K $^{+}$) вносились в конус, содержащий 30 мл раствора с заданными концентрациями ДБК ($A \sim 6 \cdot 10^{-3}$ мол/л) и KCl ($0,1 \leq I \leq 3,0$ мол/л), содержимое конуса перемешивалось с помощью магнитной мешалки до установления равновесия. Время установления равновесия определяли предварительными опытами. В серийных опытах насыщение проводилось в течение 24 ч, за 2—3 ч до отбора пробы конуса переносились в термостат с $t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$. По достижении равновесия отбирались пробы для определения pH, A_i и I . Объем внутреннего раствора v_i определяли как приращение объема в результате набухания ионита: $v_i = v_{\text{наб}} - v_{\text{сух}}$. Величины $v_{\text{наб}}$ и $v_{\text{су}}$ рассчитывали по уравнению $v = \frac{4}{3} \pi r^3 N$, где r — средний

радиус зерен сухого или набухшего ионита; N — число зерен ионита в навеске 0,6 г ионита. Радиусы зерен ионита определяли методом визуальной микроскопии [6, с. 332].

Основные результаты измерений параметров равновесий в системе КУ-2×8 (K⁺) — ДБК — KCl — вода приведены в таблице. Здесь $pK_i = -\lg(Kf_A^{-1}f_{HA})_I$, L_i — растворимость ДБК

I	pK_i	$L_i \cdot 10^3$	$\lg f_{HA}$	$\lg f_{A^-}$	$\lg(\lambda)_i$	$-\lg f_{HA}^{-i}$
0,05	7,864	3,98	0,002	-0,083	—	—
0,10	7,843	3,88	0,012	-0,093	0,94	0,38
0,15	7,821	3,86	0,014	-0,104	—	—
0,20	7,812	3,82	0,022	-0,103	1,29	0,73
0,30	7,802	3,69	0,034	-0,114	1,36	0,80
0,40	7,793	3,58	0,044	-0,110	1,46	0,90
0,50	7,787	3,40	0,062	-0,101	1,67	1,01
0,60	7,786	3,35	0,078	-0,087	1,72	1,13
0,80	7,782	3,24	0,093	-0,072	1,81	1,25
1,00	7,783	3,12	0,106	-0,063	1,93	1,37
1,20	7,790	2,93	0,135	-0,043	—	—
1,50	7,796	2,85	0,146	-0,006	2,14	1,58
1,70	7,803	2,75	0,164	0,019	—	—
2,00	7,828	2,69	0,172	0,053	2,28	1,72
2,50	7,846	2,51	0,209	0,107	2,55	1,99
3,00	7,899	2,37	0,234	0,186	2,65	2,09

при заданной I . Получены термодинамические значения констант равновесий: $pK = 7,954 \pm 0,004$; $pP = 9,348 \pm 0,003$; $p(HA) = 1,400 \pm 0,002$; $\lg \lambda = 0,56 \pm 0,03$, где P — произведение растворимости ДБК; (HA) — активность молекул ДБК в насыщенных растворах. Соответствующие интерполяционные уравнения имеют вид

$$\lg f_{A^-} = -\frac{0,5115\sqrt{I}}{1 + 0,3291(5,0 \pm 0,2)\sqrt{I}} + (0,137 \pm 0,002)I;$$

$$\lg f_{HA} = (0,124 \pm 0,003)I - (0,016 \pm 0,001)I^2; \quad \lg f_{HA}^{-i} = (-1,59 \pm 0,1)\sqrt{I} + (0,31 \pm 0,001)I.$$

Интерпретация наблюдаемых зависимостей пока невозможна ввиду отсутствия экспериментальных данных по другим подобным системам. Можно отметить, что с увеличением концентрации KCl во внешнем растворе наблюдается заметное увеличение сорбции ДБК катионитом КУ-2×8 (K⁺). Это обусловлено различным влиянием электролитов внутреннего и внешнего растворов на коэффициенты активности молекул ДБК.

Список литературы: 1. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах. — Журн. аналит. химии, 1975, 30, № 3, с. 421—442. 2. Хорошевский Ю. М. Протонизация 2,6-динитрофенолат, — дигидрогаллат- и этилендиаминтетраацетат-ионов в водно-солевых растворах: Дис. канд. хим. наук. — Харьков, 1973. — 140 с. 3. Хорошевский Ю. М., Заславская Г. С. Модифицированный метод определения нейтральности солей сильных кислот и сильных

Поступила в редколлегию 17.12.80.

УДК 541.64:547.538.141

В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук, Б. М. КОЛЕСНИКОВА, канд. хим. наук, Н. И. ГУЛЯЕВА, канд. хим. наук, О. М. МУРАВЬЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИСТИРОЛАЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И ПОЛИСТИРОЛАЗО-П-КРЕЗОЛА МАКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ.
СООБЩЕНИЕ II**

В сообщении приведены результаты изучения некоторых физико-химических свойств полистиролазосалициловой кислоты (ПСАСК) и полистиролазо-*n*-крезола (ПСАК), полученных на основе макропористых сополимеров стирола с дивинилбензолом промышленного производства и синтезированных нами в лаборатории. Для комплекситов ПСАСК и ПСАК из промышленных сополимеров указанного состава была исследована возможность неоднократного использования их для извлечения ионов металлов из растворов. Для лабораторных образцов комплексита ПСАСК были измерены насыпная масса, удельный объем пор, суммарный объем пор, полная обменная емкость некоторых металлов, как указано в [1].

Экспериментальная часть. Изучались образцы комплекситов ПСАСК и ПСАК, полученные путем полимераналогичных реакций из сополимеров стирола с дивинилбензолом производства Черкасского химического комбината состава 12/80, 10/100, 15/100, 16/100, 30/100. Здесь числитель указывает количество дивинилбензола в г, знаменатель—количество порообразователя в г на 100 г мономерной смеси. Синтез веществ описан в [1]. Полная обменная емкость (ПОЕ) по 0,1 н. раствору NaOH и поглощательная способность ионов металлов (СОЕ) определялась на основе методики [2]: навески комплекситов (0,1г) в водородной форме заливали 25 мл 0,1 н. раствора солей металлов с концентрацией аммиака 2 моль/л и $pH=11,5\div 12$. При этом изучались фракции комплекситов с размером зерен 0,25—1 мм. Через трое суток трилонометрически определяли количество ионов металлов в равновесных растворах и по разности определяли поглощение этих ионов в расчете на 1 г комплексита. Полученные комплекситы переводили в R-H-форму, обрабатывая 10%-ным раствором соляной кислоты. Регенерацию образцов проводили следующим образом: после многократной декантации в стакане их переносили в колонку и пропускали раствор кислоты до исчезновения в элюатах следов ионов металлов (пробы на ионы металлов, затем комплекситы тщательно отмывали дистиллированной водой от хлорид-ионов. Высушенные на воздухе и в су-

шильном шкафу при 70° комплекситы вводились в реакцию с аммиачными растворами некоторых солей с целью определить поглотительную способность ионов металлов в статических ус-

Таблица 1

Комп- лексит	Na ⁺			Cu ²⁺			Ca ²⁺		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
ПСАСК									
12/80	1,3	2,2	2,3						
10/100	2,4	2,4	2,8						
15/100	1,9	2,7	3,1						
16/100	2,3	3,0	3,0	2,0	2,9	2,9	2,3	2,2	2,2
30/100	2,8	3,2	3,4	1,7	3,2	3,1	2,8	2,6	2,6
ПСАК									
12/80	1,1	1,4	1,7						
10/100	1,6	2,2	2,7						
15/100	1,5	2,6	2,3						
16/100	1,8	2,5	3,2	1,5	2,3	2,2	1,5	1,6	1,5
30/100	2,5	2,9	—	2,1	2,7	2,6	2,4	2,0	1,9

I — для исходного комплексита; II — для впервые регенерированного; III — для вторично регенерированного.

ловиях по уже упомянутой методике. В табл. 1 приведены величины СОЕ (мг·экв/г) после двухкратного регенерирования указанных комплекситов.

Для изучения активности азосалицилатной группировки при введении в макропористую полимерную матрицу в реакциях комплексообразования был проведен синтез сополимеров стирола с дивинилбензолом с использованием химически чистых реактивов (мономеров), что является обязательным для получения макропористой структуры [3]. Насыпная масса, удельный объем пор, суммарный объем пор сополимеров с различной степенью сшивки, а также степень превращения нитрогрупп в азосалицилатную группировку в процессе полимераналогичных превращений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав	Сополимер			ПСАСК		
	$V_{нг}/\text{см}^3$	$V_{уд} \text{ см}^3/\text{г}$	$W_0 \text{ см}^3/\text{г}$	% азота	СОЕ по NaOH, мг·экв/г	Степень превращения, %
8/100	0,40	2,19	2,19	11,5	2,5	27
12/100	0,20	5,49	2,75	12,8	4,0	44
15/100	0,26	3,67	1,67	12,5	3,5	40
30/100	0,23	4,32	2,2	11,1	2,8	34
20/80	0,49	2,05	0,25	11,0	3,5	44

В табл. 3 приведены величины обменной емкости СОЕ для ионов некоторых металлов образцов лабораторного изготовления.

Таблица 3

Комплексит	Na ⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Ln ²⁺	Ca ²⁺
8/100	2,5	2,3	1,8	1,3	0,5	3,1
30/100	2,8	2,0	1,3	1,3	1,4	3,2
20/80	3,5	2,0	1,5	1,8	1,4	3,0
12/100	4,0	3,5	2,8	2,9	2,7	3,1
15/100	3,5	2,9	2,8	3,4	2,4	3,4

Обсуждение результатов. Из табл. 1 следует, что опыты по повторному использованию регенерированных комплекситов из комплексов являются свидетельством того факта, что комплекситы в общем не снижают своей активности в реакциях с ионами металлов при переходе из R—Me-форм в R—H-форму. Причем вторая регенерация комплексов практически уже не влияет на поглощение металлоионов СОЕ, а самое значительное изменение емкости происходит на комплекситах после первой регенерации. Возможно, оно связано с участием так называемых «скрытых» пор [4] в химических процессах обмена ионов при их продвижении в комплексите в случаях комплексообразования и регенерации полученных комплексов.

Таким образом, нам удалось показать, что промышленные образцы сополимеров стирола с дивинилбензолом можно использовать для синтеза комплекситов неоднократного действия.

Учитывая, что активность макропористых комплекситов в значительной степени зависит от чистоты исходных мономеров для сополимеризации, мы синтезировали в лаборатории сополимеры стирола с дивинилбензолом, который очищали переводением в медно-аммиачный комплекс, с различной степенью сшивки. При выборе ее мы руководствовались своими наблюдениями и литературными указаниями [5]. Нам не удалось изготовить сополимер в виде гранул, поэтому изучались в основном порошки комплексита ПСАСК, синтезированного по ранее описанной методике. Из табл. 2 следует, что по пористости образцы 20/80 и 8/80 не могут быть отнесены к макропористым полимерам. Табл. 2 позволяет оценить количественно выход конечного продукта, т. е. комплексита ПСАСК, в цепи полимераналогичных превращений в зависимости от структуры. Образцы 12/100 и 15/100 при нитровании оказались наиболее активными, но степень превращения нитрогруппы в конечную азосалицилатную группировку оказалась большей у образцов 12/80, 15/100 и 12/80, из которых последний по пористости отличался от первых двух.

Из табл. 3, где приведены величины полной обменной емкости СОЕ для некоторых металлов, мы видим, что лабораторные

образцы ПСАСК в зависимости от структуры имеют различную емкость, причем величины СОЕ стремятся к полной обменной емкости для каждого из образцов. Интересно ведет себя ион кальция; судя по довольно высоким значениям СОЕ, ион меди образует наименее устойчивые комплексы в растворе. Лабораторные образцы по величинам СОЕ превосходят промышленные образцы, что может быть связано с более упорядоченной структурой их матрицы.

Список литературы: 1. Изучение физико-химических свойств сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры и синтез на их основе комплексов, содержащих группировки азосалициловой кислоты и азо-п-крезола/В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Н. И. Гуляева и др. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физ. химии, 1980, вып. 11, с. 52—55. 2. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. — М.: Госхимиздат, 1960. — 356 с. 3. Синтез и исследование полимеров макропористой структуры/Е. И. Люстгартен, В. Н. Ли, А. Б. Пашков и др. — Пласт. массы, 1964, № 5, с. 7—11. 4. Jacobilli H., Bartholin M., Ingot A. Styrene divinyl bensen copolymers I. Texture of macroporous copolymers with ethyl-2-hexanoic acid in diluent. — Journ. Appl. Polym. Sci, 1979, 23, № 3, p. 223—239. 5. Мясоедова Г. В., Большакова А. И., Саввин С. Б. Хелатные сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом. — Журн. аналит. химии, 1971, 26, вып. 11, с. 2081—2085.

Поступила в редколлегию 23.12.80.

УДК 543.253+547.554

В. Д. БЕЗУГЛЫЙ, д-р хим. наук, Т. В. ЖУКОВА,
В. А. ШАПОВАЛОВ, канд. хим. наук

КОСВЕННОЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

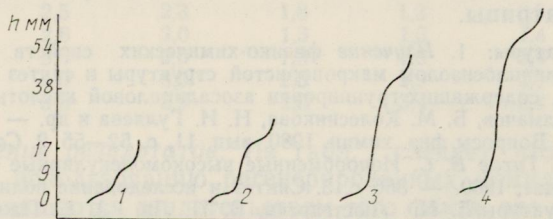
Косвенный полярографический метод определения вещества — один из перспективных методов анализа, так как при этом достигается перевод полярографически неактивных соединений в активную форму, способную окисляться или восстанавливаться в заданной области потенциала [1]. Кроме того, в ряде случаев удается повысить избирательность реакции за счет смещения волны в оптимальную область потенциалов [2], понизить предел обнаружения вещества, в том числе благодаря использованию его каталитического эффекта [3].

Одна из разновидностей такого анализа — косвенное определение аминов, не обладающих электрохимической активностью. В этом случае можно использовать их реакцию с карбонильными соединениями, в результате которой образуются основания Шиффа, способные восстанавливаться на ртутном каплюющем электроде. Этот прием мы использовали при определении ароматических, в том числе и биологически активных аминов.

Исследование проводилось в 50%-ном эталоне на полярографе LP-60. Характеристики капилляра при потенциале, соответствующем потенциалу полуволны шиффового основания, составляли $0,767 \text{ мг}^2/\text{с}^{-1/2}$. Концентрации исследуемого вещества находились в диапазоне от 10^{-4} до 10^{-1} М. Измерения проводили,

используя буферные растворы Измайлова—Пивневой с рН от 2,1 до 10,5 [4].

Чтобы определить оптимальные условия реакции образования шиффовых оснований и разработать методику анализа ароматических аминов, в качестве модельного соединения мы выбрали анилин. Для выбора альдегида, обладающего наибольшей реак-



Зависимость высоты волны шиффового основания, образованного анилином и бензальдегидом, от рН:
1 — 10,5; 2 — 7,5; 3 — 4,7; 4 — 2,1.

ционной способностью в отношении ароматических аминов, исследовали полярографическую активность азометинов, образованных анилином и бензальдегидом, его *n*-диметиламино- и *n*-хлорпроизводными, а также салициловым альдегидом. При выборе оптимальных условий проведения реакции изучили, кроме того, влияние рН, времени реакции, соотношения концентраций отдельных реагентов на скорость и полноту образования азометинов. Установлено, что в найденных условиях основания Шиффа дают четкую волну восстановления, соответствующую переносу двух и смещенную, как правило, приблизительно на 0,2В в менее катодную область потенциалов по сравнению с потенциалом восстановления карбонильного соединения.

Оптимальной средой при определении является сильноокислый раствор с рН 2,1 (рисунок). При больших рН имеет место уменьшение волны шиффового основания, а в более кислой среде наблюдается выделение водорода, который мешает обнаружению волны азометина. При рН 2,1 волна азометина стабильна в течение 48 часов. В этих условиях реакция образования шиффового основания протекает почти мгновенно (раствор сразу желтеет при сливании реагентов) и для установления равновесия достаточно 3—5 мин, т. е. времени, необходимого для деаэрирования раствора. В этих условиях реакция протекает при компактной температуре.

В результате изучения реакции образования шиффовых оснований анилина с различными ароматическими альдегидами было установлено, как это наблюдалось и другими авторами [5, 6], что электродонорные заместители, введенные в *n*-положение молекулы альдегида, повышают чувствительность реакции, а электроноакцепторные заместители снижают ее.

Исходя из этого для разработки методики анализа лекарственных аминов, в частности электрохимически неактивного новокаина, мы выбрали *n*-диметиламинобензальдегид, который, как указывалось в работе [7] и подтверждено нами, является наиболее специфическим реагентом на ароматические амины, так как реакции конденсации в случае этого альдегида протекает с достаточно большой скоростью и большим выходом азометина.

Изучая зависимость высоты волны шиффового основания от концентрации новокаина, по экспериментальным точкам было найдено уравнение, связывающее эти две величины между собой в диапазоне концентрации 10^{-3} — 10^{-2} М: $X = 0,000205 \times \times y^{1,015}$, что дает возможность по высоте волны азометина определять содержание новокаина в анализируемом образце.

Результаты приведенных исследований легли в основу разработки методики определения новокаина в глазных каплях.

Мы проанализировали лекарственную форму такого состава: новокаина—0,1 г, цинка сульфата—0,05 г, 3%-ного раствора борной кислоты — 10,0 мл.

Методика косвенного определения новокаина состояла в следующем: в ячейку помещают 0,5 мл дистиллированной воды, добавляют 0,5 мл спиртового буфера и 0,5 мл 10^{-1} М приготовленного на 50%-ном спиртовом растворе буфера (рН 2,1) раствора *n*-диметиламинобензальдегида. Деаэрируют аргоном в течение 3—5 мин и записывают полярограмму в пределах потенциалов от 0,4 В до —1,1 В. Далее добавляют 0,5 мл спиртового буфера и 0,5 мл исследуемой лекарственной формы. Деаэрируют аргоном или чистым азотом и записывают полярограмму в пределах потенциалов от —0,4 до —0,9 В.

Количество новокаина рассчитывают по калибровочной зависимости или приведенному выше уравнению и пересчитывают это количество на лекарственную форму по формуле $X = \frac{A \cdot B}{B_0}$, где *A* — количество новокаина, найденное по калибровочной зависимости, *B* — объем лекарственной формы, *B*₀ — объем отобранной пробы. Статистическая обработка результатов анализа глазных капель, содержащих новокаин:

<i>n</i>	$\bar{x}$	S^2	$S_{\bar{x}}$	α	t_{α}	ϵ_{α}	$\epsilon_{\text{отн}}$
5	3,40 %	$6,13 \cdot 10^{-8}$	$0,78 \cdot 10^{-4}$	0,95	2,57	$2,01 \cdot 10^{-4}$	3,80 %

Предложенный метод косвенного определения новокаина может быть применен и для анализа других ароматических аминов, в том числе и лекарственных веществ.

Таким образом изучено полярографическое восстановление азометинов-продуктов реакции ароматических аминов с бензальдегидом и его производными в спиртоводных средах и установлены оптимальные параметры проведения реакции. Реакция образования азометинов использована для разработки методики определения новокаина в глазных каплях.

Список литературы: 1. Турьян Я. Н. Аналитическое использование химических реакций и полярографии. — В кн.: Химические реакции в полярографии. — М.: Химия, 1980, с. 296—327. 2. Турьян Я. И. Косвенный полярографический анализ органических соединений. — Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по аналит. химии органич. соединений. — М.: Наука, 1980, с. 92—93. 3. Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. — М.: Наука, 1966, с. 288. 4. Измайлов Н. А., Пивнева Р. А. Науч. зап. Харьк. ин-та сов. торговли, 1940, 1, № 41, с. 121. 5. Безуглый В. Д. Некоторые вопросы теории полярографического восстановления органических веществ. — В кн.: Методы анализа химических реактивов и препаратов. Вып. 3, 1962, с. 13—14. 6. Полярографическое исследование некоторых особенностей строения молекул азометиновых оснований/В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Н. Ф. Левченко и др./В кн.: Азометины. — Ростов: Изд-во Ростовск. ун-та, 1967, с. 138—155. 7. Шемякин Ф. М., Зеленина Е. Н. Изучение возможности применения качественных цветных реакций для идентификации 4,4-диаминодифенилового эфира. — Азерб. хим. журн., 1968, № 4, с. 95.

Поступила в редколлегию 25.12.80.

УДК 541.8

А. П. КРАСНОПЕРОВА, канд. хим. наук, Г. Д. ЮХНО,
Т. И. ЛЕБЕДИНЕЦ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СИСТЕМЫ ВОДА — ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Водные растворы многоатомных спиртов находят широкое применение в качестве растворителей различных соединений, в качестве криозащитных сред в криомедицине и криобиологии. Однако межмолекулярное взаимодействие в этих системах изучено еще не достаточно хорошо. Поэтому представляет интерес изучение их физико-химических характеристик в широком диапазоне концентраций и температур.

Нами исследованы статические диэлектрические проницаемости водных растворов этиленгликоля в интервале температур $-10 \div +45^\circ\text{C}$ (таблица).

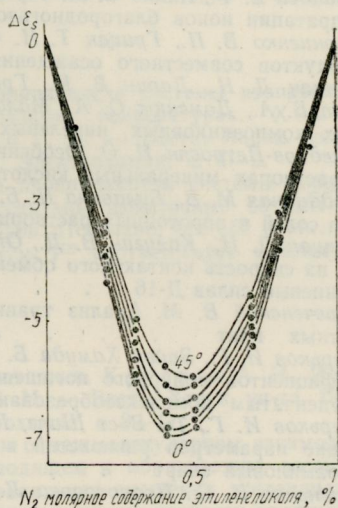
Молярная доля этилен- гликоля, %	Температура, $^\circ\text{C}$							
	—10	—5	0	5	15	25	35	45
0,00	—	—	87,90	85,90	81,98	78,36	74,86	71,50
9,70	91,14	81,43	81,27	79,33	75,90	72,68	69,49	66,55
19,80	83,86	75,02	74,76	72,85	69,62	66,74	63,94	61,35
29,40	78,67	70,11	69,89	67,99	64,75	61,74	58,95	56,36
38,70	73,77	65,75	65,17	63,31	60,27	57,44	54,78	52,36
49,20	69,31	61,52	61,02	59,20	56,25	52,80	51,04	48,51
59,40	65,62	58,00	57,56	55,86	52,98	50,35	47,90	45,57
69,10	62,63	55,12	55,42	52,77	50,13	47,56	45,23	43,00
78,90	59,66	52,65	52,03	50,34	47,74	45,30	43,07	40,98
89,40	56,39	50,07	49,44	47,70	45,25	42,90	40,82	38,87
100,00	53,72	47,62	47,22	45,46	43,10	40,82	38,84	36,94

Измерения проводили с помощью универсального диэлькометра типа ОН 301 емкостным методом.

Зависимости диэлектрической проницаемости от состава растворителя нелинейные при всех температурах, что указывает на неидеальный характер поведения смесей [1].

На основании полученных данных рассчитаны отклонения от аддитивности диэлектрических проницаемостей и графически представлены на рисунке. Величины отклонения от аддитивности системы вода—этиленгликоль значительны и зависимость их от состава проходит через минимум при молярной доле этиленгликоля $\sim 45\%$. С ростом температуры глубина минимума уменьшается, что можно связать с уменьшением межмолекулярного взаимодействия. Существуют противоречивые мнения о взаимном влиянии компонентов системы и о характере межмолекулярного взаимодействия в ней [2—4].

Зависимость отклонения статической диэлектрической проницаемости от аддитивности, от состава смешанного растворителя вода — этиленгликоль.



Результаты, полученные нами, свидетельствуют о том, что в системе вода — этиленгликоль взаимодействие между компонентами значительно.

Список литературы: 1. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. — Л.: Химия, 1973. — 365 с. 2. Зинченко В. Д., Манк В. В., Моисеев В. А., Овчаренко Ф. Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в системе вода — полиэтиленгликоль. — Коллоид. журн., 1976, 38, с. 44—49. 3. Кудрявцев А. Б., Ермаков В. И., Загорец В. И. Исследование структуры системы вода — гликоль методом ПМР. — Журн. структ. химии, 1974, 15, с. 136—137. 4. Morenas M., Douheret G. Thermodynamic behaviour of some glycol — water mixtures. — *Thermochimica acta*, 1978, 25, p. 217—224.

Поступила в редколлегию 25.12.80.

СОДЕРЖАНИЕ

Александров В. В., Бережная Т. А., Кабакова Е. Н. Стандартизация измерений кислотности в неводных средах	3
Хименко М. Т., Литинская В. В., Хоменко Г. П. Избыточные объемы и диэлектрические проницаемости системы изопропиловый спирт — диметилсульфоксид при разных температурах	6
Кругляк А. И., Иванова Е. Ф., Буслаева М. Н., Кийко С. М. Об ассоциации этилендиамина в жидком состоянии	9
Иванова Е. Ф., Кийко С. М. Термодинамика отдельных стадий процесса гидратации ионов благородногазового типа	12
Корниенко В. П., Грицан Т. И. О кинетике термического разложения продуктов совместного осаждения оксалатов железа-2 и кадмия	16
Грицан Д. Н., Ларин В. И., Грицан Л. Д., Каширина Н. И., Борисова В. А., Доменюк О. А., Малахова А. А. Электроосаждение блестящих композиционных никелевых покрытий	23
Мчедлов-Петросян Н. О. Особенности протонизации катиона родамина в растворах минеральных кислот	26
Поддубная М. В., Булавина Н. Б., Тележенко И. В. ИК-спектры растворов солей в апротонных растворителях	33
Грицан Д. Н., Калугин В. Д., Опалева Н. С. Влияние состава раствора на скорость контактного обмена и электроосаждение свинца на алюминниевый сплав Д-16	36
→ Зареченский В. М. Анализ травильных растворов в производстве печатных плат	43
Перьков И. Г., Зайен Хамуда Б. С., Расторгуева Т. Б. Определение коэффициентов молярного погашения равновесных частиц в системах со ступенчатым комплексобразованием	46
Перьков И. Г., Ты Вьет Шанг, Пальчик Е. А., Некрасова Л. П. Измерение параметров равновесий в системе пиридилазо-резорцин—вода—изоамиловый спирт	50
Пивненко Н. С., Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. Исследование строения арилиденовых производных 1-арил-3-метил-5-пиразолонов и некоторых их гетероциклических аналогов методом ПМР	56
Педченко Н. Ф., Пивненко Н. С., Пирог Л. П., Лаврушин В. Ф. Исследование электронных взаимодействий групп в α , β -ненасыщенных кетонах при образовании водородной связи	61
Толмачев В. Н., Юшко В. К., Ткач Л. П., Пупырев Г. Г. Синтез и исследование физико-химических свойств бис-(аронил)пероксидов	64
Юшко В. К., Пупырев Г. Г., Ткач Л. П., Зверева Ю. А. Синтез и исследование инициирующей активности ортозамещенных бис-(бензонил)пероксидов	68
Воловик А. М. Исследование оптимальных условий проведения реакции ацеталирования поливинилового спирта бензальдегид-2,4-дисульфокислотой	72
Малыхин М. Я., Игнатов Ю. И. Сорбционный динамический режим подготовки попутных промысловых вод к закачке	75
Степанченко Т. К., Игнатов Ю. И., Бидная Д. С. Использование ионитов для получения солевых форм ароматических аминов	77
Хорошевский Ю. М., Заславская Г. С. Исследование системы $KU \cdot 2 \times 8 (K^+)$ -5,5'-дизтилбарбитуровая кислота — хлорид калия — вода	80
Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Муравьева О. М. Исследование физико-химических свойств полистиролазосалициловой кислоты и полистиролазо-п-крезола макропористой структуры. Сообщение II	84
Безуглый В. Д., Жукова Т. В., Шаповалов В. А. Косвенное полярографическое определение ароматических аминов	87
Красноперова А. П., Юхно Г. Д., Лебединец Т. И. Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости системы вода — этиленгликоль	90

УДК 532.77+541.8.541.13

Стандартизация измерений кислотности в неводных средах. Александров В. В., Бережная Т. А., Кабакова Е. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 3—5.

Используя метод стандартизации рН-метрических измерений, предложенный Н. П. Комарем, определены величина постоянной установки $E_0 + E_d$ цепи (I) и параметры для расчета коэффициентов активности иона водорода в интервале ионных сил, 0,001—2 м в 100%-ном метиловом спирте при 25°C.

Табл. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 539.171

Избыточные объемы и диэлектрические проницаемости системы изопропиловый спирт — диметилсульфоксид при разных температурах. Хоменко М. Т., Литинская В. В., Хоменко Г. П. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 6—9.

Измерены плотности и диэлектрические проницаемости системы изопропиловый спирт — диметилсульфоксид. Рассчитаны избыточные объемы V^E и диэлектрические проницаемости ϵ^E растворов. Показано, что обе зависимости имеют два экстремума, причем минимум V^E соответствует максимуму ϵ^E , максимум V^E — минимуму ϵ^E .

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр.: 5 назв.

УДК 532.77+541.8

Об ассоциации этилендиамина в жидком состоянии. Кругляк А. И., Иванова Е. Ф., Буслаева М. Н., Кийко С. М. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 9—11.

В работе с целью получения информации о межмолекулярном взаимодействии в жидком этилендиамина (Еп), приводящем к образованию ассоциатов, проведено. Определены интегральные энтальпии смещения этилендиамина с гексаном при 298, 15 К и политермическое изучение вязкости этилендиамина в интервале 283,15—323,15 К.

УДК 541.8+532.77

Термодинамика отдельных стадий процесса гидратации ионов благородногазового типа. Иванова Е. Ф., Кийко С. М. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 12—16.

Процесс гидратации ионов представлен в виде последовательных стадий: I — испарение n молей воды из жидкой воды (n — КЧГ иона); II — образование первичного гидрата иона в газовой фазе; III — конденсация газового гидрата в жидкую фазу и образование полной гидратной оболочки; IV — борновская поляризация жидкой фазы под влиянием иона. Из независимых литературных данных рассчитан полный набор термодинамических функций ΔV процессов I, II, III и IV ($V = G, H$ или S).

УДК 541.17/54—16

О кинетике термического разложения продуктов совместного осаждения оксалатов железа-2 и кадмия. Корниенко В. П., Грицан Т. И. Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 16—23.

Кинетическим методом физико-химического анализа исследованы продукты совместного осаждения оксалатов железа-2 и кадмия. Изучена кинетика изотермического разложения при 350, 360, 370°C. Определена удельная скорость термоллиза. Предложен способ оценки величины энтальпии смещения твердого раствора по величине отклонения логарифма удельной скорости реакции твердого раствора от его аддитивного значения.

Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 9 назв.

Электроосаждение блестящих композиционных никелевых покрытий. Грицан Д. Н., Ларин В. И., Грицан Л. Д. и др. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 23—26.

Изучено влияние бутин-2-диол-1.4 на процесс электроосаждения никелевых композиционных покрытий из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего суспензию наполнителя (каолин, цементная пыль). Показано, что блескообразующее действие БД связано с его способностью устранять неоднородность и неравнодоступность поверхности катода.

Ил. 2.

УДК 543.4

Особенности протонизации катиона родамина в растворах минеральных кислот. Мchedлов-Петросян Н. О. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 26—33.

Аномальный солевой эффект при протонизации монопротонизованной формы красителя родамина В интерпретирован в терминах ионных пар. Оценены константы нестойкости ионных пар двухзарядного катиона красителя с хлорид-, гидросульфат- и перхлорат-ионами; проведена аналогия с простыми индикаторами: третичными ароматическими аминами, протонизация которых не описывается функцией H_0 .

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр.: 10 назв.

УДК 543.4

ИК-спектры растворов солей в апротонных растворителях. Поддубная М. В., Булавина Н. Б., Тележенко И. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 33—36.

Изучены ИК-спектры молекул ацетона и метилэтилкетона в области валентных колебаний связей $C=O$ и $C-H$ в растворах $NaClO_4$, $NaB(C_6H_5)_4$, NaI и $(C_4H_9)_4NI$. Измерены интенсивности и полуширины полос указанных колебаний. Показано, что ионы ClO_4^- , $B(C_6H_5)_4^-$, $(C_4H_9)_4^+$ не влияют на изученные характеристики полос растворителей. Ионы Na^+ и I^- увеличивают и интенсивность, и полуширину полос, что объясняется взаимодействием этих ионов с молекулами растворителей.

Табл. 1. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.13+621.357

Влияние состава раствора на скорость контактного обмена и электроосаждение свинца на алюминиевый сплав Д-16. Грицан Д. Н., Калугин В. Д., Опалева Н. С. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 36—43.

Изложены результаты изучения кинетики процесса цементации свинца на сплаве Д-16 в растворах солей свинца различного состава (тетрафтороборат, пирофосфат, плюмбит натрия) без наложения катодной поляризации и под током, влияние этого процесса на выход по току и качество катодных отложений. Установлено, что скорость цементационного процесса снижается в ряду плюмбит > фтороборат > пирофосфат и зависит от концентрации соли свинца и величины катодной поляризации.

Табл. 4. Ил. 4. Библиогр.: 4 назв.

УДК 546.72 : 543.24

Анализ травильных растворов в производстве печатных плат. Зареченский В. М. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 43—46.

Разработан простой и быстрый метод анализа общего железа, ферро-ионов, меди в травильных растворах на основе хлорного железа. Относительная ошибка определений не превышает 3%.

Табл. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 543.70.541.72

Определение коэффициентов молярного погашения равновесных частиц в системах со ступенчатым комплексобразованием. Перьков И. Г., Зайен Хамуда Б. С., Расторгуева Т. Б. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 46—50.

Предложен вариант определения коэффициентов молярного погашения (КМП) комплексов, основанный на совокупном измерении этих величин при разных длинах волн и двух не строго фиксированных значениях pH. Измерены КМП равновесных частиц PrR^+ , PrR_2^- , PrR_3^{2-} , в которых R^{2-} -депротонированная форма 1-(2-пиридилазо)-резорцина.

Табл. 1. Библиогр.: 2 назв.

УДК 541.8.532.7

Измерение параметров равновесий в системе пиридилазо-резорцин — вода—изоамиловый спирт. Перьков И. Г., Ты Вьет Шанг, Пальчик Е. А., Некрасова Л. П. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 50—55.

Измерены константы диссоциации, распределения и коэффициенты молярного погашения в системе 1-(2-пиридилазо)-резорцин—вода—изоамиловый спирт. Указывается на существенное влияние побочных равновесий на результаты измерения констант при использовании распределения в изоамиловый спирт.

Табл. 3. Библиогр.: 5 назв.

УДК 547.771+543

Исследование строения арилиденовых производных 1-арил-3-метил-5-пиразолонов и некоторых их гетероциклических аналогов методом ПМР. Пивненко Н. С., Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 56—60.

Методом ПМР исследована структура ряда 4-арилиденовых, фурфурилиденовых и тиенилиденовых производных 1-арил-3-метил-5-пиразолонов.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр.: 6 назв.

УДК 547.568+543.422.4

Исследование электронных взаимодействий групп в α , β -ненасыщенных кетонах при образовании водородной связи. Педченко Н. Ф., Пивненко Н. С., Пирог Л. П., Лаврушин В. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 61—64.

С целью изучения внутримолекулярного взаимодействия отдельных групп в α , β -ненасыщенных кетонах в процессе образования ими водородных связей проведено спектроскопическое исследование тройных систем: кетон-фенол (трихлоруксусная кислота) — четыреххлористый углерод. Показано, что при образовании водородной связи наблюдается уменьшение чувствительности химических сдвигов протонов метильных групп к влиянию заместителей.

Табл. 2. Библиогр.: 5 назв.

УДК 678.743.22.044

Синтез и исследование физико-химических свойств бис-(ароил) пероксидов. Толмачев В. Н., Юшко В. К., Ткач Л. П., Пупырев Г. Г. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 64—68.

Синтезированы нерастворимые в воде бис-(ароил) пероксиды.

Изучены ИК-спектры орто-замещенных бис-(бензоил) пероксидов и бис-(ароил) пероксидов, а также промежуточных продуктов — соответствующих кислот и хлорангидридов.

Исследована полимеризация α /N-ацетиламино акриловой кислоты и бутил-метакрилата в диметилформамиде и бензоле при различных температурах с различными пероксидами.

Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 5 назв.

УДК 678.743.22.044

Синтез и исследование иницирующей активности орто-замещенных бис-(бензоил) пероксидов. Юшко В. К., Пупырев Г. Г., Ткач Л. П., Зверев А. Ю. А. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 68—71.

Синтезированы нерастворимые в воде орто-замещенные бис-(бензоил) пероксиды и изучена кинетика полимеризации хлористого винила в массе дилатометрическим методом.

Изучена кинетика термораспада в отсутствие воздуха исследованных пероксидов и определены периоды полураспада $\tau_{1/2}^{50^\circ}$.

Разработана методика определения относительной активности инициаторов (вискозиметрическим методом) при полимеризации бутилметакрилата в атмосфере азота. Ил. 3. Библиогр.: 8 назв.

УДК 541.64

Исследование оптимальных условий проведения реакции ацеталирования поливинилового спирта бензальдегид-2, 4-дисульфокислотой. Воловик А. М. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 72—75.

Установлены оптимальные условия химической модификации поливинилового спирта с целью придать ему полиэлектролитные свойства путем введения сульфогрупп: модуль ванны 1:40, температура реакции $+70^\circ\text{C}$, продолжительность 5 часов.

Табл. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 542.183

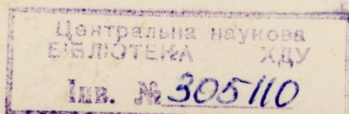
Сорбционный динамический режим подготовки попутных промысловых вод к закачке. Малыгин М. Я., Игнатов Ю. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 75—77.

Используя сорбционные и каталитические свойства песка на процессы окисления и сорбции ионов железа, предложен ускоренный метод подготовки попутных промысловых вод газоконденсатных месторождений к закачке в водоносные горизонты. Процесс водоподготовки осуществляется в динамическом режиме путем фильтрации воды через слой песка-сорбента. Разработан оптимальный вариант водоподготовки, рекомендуемый для проектирования фильтрационных установок различной мощности.

Библиогр.: 3 назв.

УДК 542.114.7.644.6.72

Использование ионитов для получения солевых форм ароматических аминов. Степанченко Т. К., Игнатов Ю. И., Бидная Д. С. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 77—80.



На основании исследования статистики и динамики сорбционных равновесий ароматических аминов на ионите КУ-2 предложено два варианта синтеза роданистых солей анилина и *n*-фенилендиамин с использованием указанного сорбента в динамических условиях. Табл. 2. Библиогр.: 6 назв.

УДК 541.186.23

Исследование системы $KU-2 \times 8(K^+)$ — 5,5-диэтилбарбитуровая кислота — хлорид калия — вода. Хорошевский Ю. М., Заславская Г. С. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 80—83.

Предложен новый метод исследования сорбции слабых электролитов в системах типа катионит — слабый электролит — сильный электролит — вода. Получен набор параметров, полностью характеризующий равновесия в указанной системе. Табл. 1. Библиогр.: 4 назв.

УДК 541.64 : 547.538.141

Исследование физико-химических свойств полистиролазосалициловой кислоты и полистиролазо-*n*-крезола макропористой структуры. Сообщение II. Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Муравьева О. М. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 84—87.

Исследованы пористость и способность поглощать ионы некоторых металлов макропористой полистиролазосалициловой кислотой состава 8/100, 12/100, 15/100, 30/100, 20/80. Показана возможность неоднократного использования полистиролазосалициловой кислоты и полистиролазо-*n*-крезола, синтезированных из сополимеров промышленного производства, для извлечения ионов металлов из растворов солей. Табл. 3. Библиогр.: 5 назв.

УДК 543.253+547.554

Косвенное полярографическое определение ароматических аминов. Безуглый В. Д., Жукова Т. В., Шаповалов В. А. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 87—90.

Исследованы методом косвенной полярографии условия реакции конденсации ароматических аминов в бензальдегидом и его производными в спиртоводных средах. Табл. 1. Ил. 1. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.8

Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости системы вода—этиленгликоль. Красноперова А. П., Южно Г. Д., Лебединец Т. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 236. Физическая химия растворов. Электрохимия, с. 90—91.

Исследована статическая диэлектрическая проницаемость 9 смесей, а также чистых воды и этиленгликоля в интервале температур — 10+45°C. Рассмотрены отклонения диэлектрической проницаемости от аддитивности. Показано, что на зависимости этих величин от состава имеется минимум, положение которого не меняется с изменением температуры. Табл. 1. Ил. 1. Библиогр.: 4 назв.

циб-14