

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ 8-ОКСИХИНОЛИН-ВОДА-ХЛОРИД НАТРИЯ**

В аналитической химии широко используются внутрикомплексные соединения металло-ионов с органическими реагентами [1—3]. Это вызывает необходимость точно измерять физико-химические константы, характеризующие поведение таких реагентов.

Из многочисленных работ, посвященных изучению 8-оксихинолина, в наибольшей степени отвечает современным метрологическим требованиям [4] работа Нэссенена [5]. Однако допущения, сделанные при изучении равновесий в системе оксихинолин-вода-КСl, привели к существенному различию результатов спектрофотометрического и потенциометрического измерений констант протонизации.

В данной работе приводятся результаты спектрофотометрического измерения отношения коэффициентов активности, термодинамических констант диссоциации и коэффициентов молярного поглощения 8-оксихинолина в растворах с изменяющейся ионной силой.

8-оксихинолин — слабая двухосновная кислота, и в соответствии с его равновесиями в водно-солевых растворах, учитывая большое различие констант диссоциации, а также используя закон действующих масс, закон Бера и закон сохранения начальной концентрации, можно записать следующие уравнения для данной ионной силы:

$$D_i - C\epsilon_A = C\overset{*}{K}_2 h_i \epsilon_{HA} - D_i \overset{*}{K}_2 h_i, \quad (1)$$

$$D_i - C\epsilon_{HA} = C\overset{*}{K}_1 h_i \epsilon_{H_2A} - D_i \overset{*}{K}_1 h_i, \quad (2)$$

$$(\overset{*}{p}K)_i = \text{pH}_i + \lg \frac{(C\epsilon_A - D_i)}{(D_i - C\epsilon_{HA})} = -\lg (\varphi_{HA}^{-1} \varphi_A K_2), \quad (3)$$

$$(\overset{*}{p}K_2)_i = \text{pH}_i + \lg \frac{(C\epsilon_{HA} - D_i)}{(D_i - C\epsilon_{H_2A})} = -\lg (\varphi_{H_2A}^{-1} \varphi_{HA} K_1), \quad (4)$$

где C — начальная концентрация; D — оптическая плотность; ϵ_{H_2A} — коэффициенты молярного поглощения; φ_{H_2A} — обратные коэффициенты активности.

Коэффициенты молярного поглощения ϵ_{H_2A} , ϵ_A измерялись «по насыщению», т. е. при рН доминирующего существования соответствующих частиц. Из значения в зависимости от ионной силы приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Коэффициенты молярного поглощения равновесных частиц 8-оксихинолина при разных ионных силах (n — число измерения, Δ — доверительный интервал)

$(\epsilon_{H_2A} \pm \Delta) \cdot 10^{-2}$; pH \approx 2; $n = 6$

	230	235	240	245	250	255	260
0,01	40 \pm 2	75 \pm 2	166 \pm 2	317 \pm 2	429 \pm 2	328 \pm 2	84 \pm 2
0,11	40 \pm 2	75 \pm 2	165 \pm 2	315 \pm 2	425 \pm 2	330 \pm 2	86 \pm 2
0,21	41 \pm 3	76 \pm 3	—	311 \pm 3	419 \pm 3	328 \pm 3	—
0,41	41 \pm 1	75 \pm 1	164 \pm 1	313 \pm 1	427 \pm 1	335 \pm 1	89 \pm 1
0,61	41 \pm 1	75 \pm 1	163 \pm 1	311 \pm 1	426 \pm 1	336 \pm 1	92 \pm 1
0,81	41 \pm 1	75 \pm 1	163 \pm 1	309 \pm 1	426 \pm 1	338 \pm 1	93 \pm 1
1,01	42 \pm 1	75 \pm 1	162 \pm 1	309 \pm 1	425 \pm 1	342 \pm 1	97 \pm 1
1,51	42 \pm 3	75 \pm 3	159 \pm 3	302 \pm 3	419 \pm 3	341 \pm 3	100 \pm 3
2,01	41 \pm 2	74 \pm 2	157 \pm 2	300 \pm 2	421 \pm 3	348 \pm 2	105 \pm 2
3,01	47 \pm 2	77 \pm 2	157 \pm 2	295 \pm 2	423 \pm 2	355 \pm 2	116 \pm 2

$(\epsilon_A \pm \Delta) \cdot 10^{-2}$; pH \approx 13; $n = 6$

0,1	84 \pm 1	113 \pm 1	156 \pm 1	222 \pm 1	290 \pm 1	281 \pm 1	179 \pm 1
0,3	84 \pm 1	113 \pm 1	156 \pm 1	223 \pm 1	291 \pm 1	281 \pm 1	180 \pm 1
0,5	84 \pm 2	114 \pm 2	156 \pm 2	222 \pm 2	290 \pm 2	282 \pm 2	181 \pm 2
0,7	82 \pm 1	111 \pm 1	154 \pm 1	220 \pm 1	288 \pm 1	280 \pm 1	181 \pm 1
0,9	84 \pm 2	112 \pm 2	155 \pm 2	221 \pm 2	291 \pm 2	282 \pm 2	181 \pm 2
1,1	84 \pm 3	112 \pm 3	154 \pm 3	222 \pm 3	291 \pm 3	284 \pm 3	183 \pm 3
1,7	85 \pm 2	112 \pm 2	154 \pm 2	221 \pm 2	291 \pm 2	285 \pm 2	186 \pm 2
2,1	84 \pm 3	111 \pm 3	153 \pm 3	219 \pm 3	290 \pm 3	284 \pm 3	186 \pm 3
3,1	85 \pm 2	112 \pm 2	153 \pm 2	219 \pm 2	290 \pm 2	288 \pm 2	193 \pm 2

$(\epsilon_{HA} \pm \Delta) \cdot 10^{-2}$; pH = 7,2; $n = 5$

0,01	187 \pm 6	311 \pm 2	353 \pm 4	170 \pm 2	42 \pm 2	22 \pm 1	—
0,21	187 \pm 5	310 \pm 8	355 \pm 3	170 \pm 2	43 \pm 3	22 \pm 1	—
0,41	186 \pm 2	309 \pm 7	354 \pm 2	171 \pm 2	43 \pm 2	22 \pm 1	—
0,61	185 \pm 2	309 \pm 3	254 \pm 2	172 \pm 3	44 \pm 3	22 \pm 1	—
0,81	185 \pm 4	311 \pm 3	354 \pm 2	173 \pm 3	44 \pm 3	22 \pm 1	—
1,01	185 \pm 4	312 \pm 4	356 \pm 3	174 \pm 2	43 \pm 3	22 \pm 1	—
2,01	186 \pm 2	312 \pm 4	359 \pm 4	175 \pm 1	45 \pm 2	23 \pm 1	—

Коэффициенты молярного поглощения ϵ_{HA} нейтральной частицы по насыщению с достаточной точностью измерить нельзя, так как при pH = $\frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$ в равновесии с нейтральной частицей находится около 1% заряженных частиц, поэтому уравнения (1) и (2) использовались для совокупного расчета K_2^* с ϵ_{HA} и K_1 с ϵ_{HA} .

Однако таким путем нельзя получить значения ϵ_{HA} по всему спектру. Например, в области изобестических точек уравнения (1) и (2) практически использовать невозможно. Кроме то-

Таблица 2

Коэффициенты молярного поглощения $\epsilon_{\text{H}_2\text{A}}$ и ϵ_{A} 8-оксихинолина при разных ионных силах (n — число измерений, Δ — доверительный интервал)

$(\epsilon_{\text{A}} \pm \Delta) \cdot 10^{-3}$; pH = 2; $n = 4$

$\lambda, \text{нм}$ I	320	370	380	390	400
0,125	$2,45 \pm 0,02^*$	$2,30 \pm 0,02$	$1,77 \pm 0,01$	$1,16 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,02$
0,305	$2,45 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,01$
0,605	$2,44 \pm 0,03$	$2,29 \pm 0,01$	$1,75 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,02$
1,005	$2,48 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,01$
1,503	$2,46 \pm 0,01$	$2,27 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,01$
2,006	$2,50 \pm 0,01$	$2,27 \pm 0,004$	$1,71 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,01$

$(\epsilon_{\text{H}_2\text{A}} \pm \Delta) \cdot 10^{-3}$; pH \approx 13; $n = 4$

0,125	$1,14 \pm 0,01$	$1,51 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$
0,305	$1,14 \pm 0,01$	$1,51 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,01$
0,605	$1,15 \pm 0,01$	$1,52 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,01$
1,005	$1,15 \pm 0,01$	$1,52 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$
1,503	$1,16 \pm 0,01$	$1,52 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$
2,006	$1,17 \pm 0,01$	$1,52 \pm 0,02$	$1,23 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$	$0,515 \pm 0,01$
3,005	$1,18 \pm 0,02$	$1,52 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,01$

* Цифры интервального значения округлены.

го, в интервале длин волн 340—400 нм, наиболее подходящем для измерения и расчета констант диссоциации, коэффициенты молярного поглощения нейтральной частицы очень низкие. Поэтому в данной области спектра по уравнениям (1), (2) получены pK_1^* и pK_2^* с достаточно четкой зависимостью от ионной силы (табл. 3, колонки 2, 3), а в коэффициентах молярного по-

Таблица 3

Значения pK_1^* и pK_2^* при разных ионных силах, усредненные по длинам волн 330, 370, 380, 400 нм (колонки 2, 3), 235, 240, 250, 255 нм (колонки 5, 7). pK_1 и pK_2 — термодинамические величины.

I	pK_1^*	pK_2^*	I	pK_1^*	I	pK_2^*
0,035	$5,01 \pm 0,010$	$9,67 \pm 0,008$	0,01	$4,98 \pm 0,006$	0,01	$9,80 \pm 0,007$
0,065	$5,01 \pm 0,006$	$9,61 \pm 0,011$	0,11	$5,03 \pm 0,008$	0,05	$9,75 \pm 0,011$
0,125	$5,04 \pm 0,005$	$9,60 \pm 0,009$	0,21	$5,06 \pm 0,011$	0,10	$9,72 \pm 0,006$
0,305	$5,07 \pm 0,006$	$9,53 \pm 0,004$	0,41	$5,08 \pm 0,004$	0,30	$9,63 \pm 0,014$
0,605	$5,11 \pm 0,012$	$9,49 \pm 0,005$	0,61	$5,10 \pm 0,009$	0,50	$9,59 \pm 0,004$
1,005	$5,08 \pm 0,024$	$9,41 \pm 0,013$	0,81	$5,11 \pm 0,006$	0,70	$9,55 \pm 0,005$
0,503	$5,12 \pm 0,010$	$9,36 \pm 0,007$	1,01	$5,12 \pm 0,004$	0,90	$9,51 \pm 0,004$
2,006	$5,16 \pm 0,005$	$9,33 \pm 0,003$	2,01	$5,12 \pm 0,004$	1,10	$9,48 \pm 0,004$
3,005	$5,16 \pm 0,010$	$9,33 \pm 0,004$	2,61	$5,14 \pm 0,012$	2,00	$9,32 \pm 0,005$
	$pK_1 =$	$pK_2 =$		$pK_1 =$		$pK_2 =$
	$4,96 \pm 0,01$	$9,74 \pm 0,01$		$4,95 \pm 0,01$		$9,82 \pm 0,02$

гашения ошибки измерения покрывают эффект от ионной силы.

После этого коэффициенты молярного погашения нейтральной частицы ϵ_{HA} измеряли при $pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$ и вводили поправки на содержание заряженных частиц. Полученные ϵ_{HA} (см. табл. 1) подставляли в уравнения (3) и (4) для расчета pK_1^* и pK_2^* . В табл. 3 приведены значения pK_1^* , pK_2^* и их отклонения от результатов, рассчитанных по интерполяционному полиному:

$$pK_n^* = \sum_i = a_{in} i^{\frac{i}{2}}, \quad a_{0n} = pK_n. \quad (5)$$

В колонках 5, 7 табл. 3 приведены значения pK_1^* и pK_2^* , рассчитанных по измерениям оптической плотности в области очень интенсивных полос поглощения ($\epsilon = 40\,000$), т. е. при малых концентрациях оксихинолина (10^{-5} м/л). Существенное различие зависимости pK_2^* от ионной силы при разных концентрациях нельзя объяснить межмолекулярными взаимодействиями, так как проверка зависимости ϵ_A от концентрации (10^{-2} — 10^{-5} м/л) не показала изменения этой величины. Вероятно, это можно объяснить заметной неустойчивостью 8-оксихинолина в щелочных растворах [1], но точно причина не установлена. Величины термодинамических констант ионизации приведены в нижней части соответствующих колонок табл. 3.

Табл. 3 можно использовать для расчета активностей равновесных частиц, если воспользоваться результатами измерения растворимости незаряженных частиц оксихинолина, полученных в работе [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Старн Р. Экстракция хелатов. М., «Мир», 1969, 392 с.
2. Иванычев Г. Дитизион и его применение в следовом анализе. М., «Мир», 1964, 450 с.
3. Берг Р. Применение 8-оксихинолина в аналитической химии. М., ОНТИ, 1937, 107 с.
4. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг, Мусаилов О. С. Об оценке коэффициента активности отдельного иона. — «Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ». М., 1968, вып. 12, с. 357—361.
5. Näsänen R., Himme P., Mukula A. L. Acta Chem. Scand., 1951, vol. 5, p. 1199—1203.
6. III Всесоюзная конференция по органическим реагентам. Тезисы. М., 1971. 297 с. (Авт.: Н. П. Комарь, Г. В. Заславская, А. В. Старченко и др.).

А. В. СТАРЧЕНКО

Н. П. КОМАРЬ, д-р хим. наук,

Л. Ф. НАЗАРОВА,

В. Ф. ДРОКИНА

ВЛИЯНИЕ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАСТВОРИМОСТЬ И pH РАСТВОРОВ ГИДРОТАРТРАТА КАЛИЯ ПРИ 25°C

В [1] приводятся сведения об изменении pH растворов гидротартрата калия с изменением температуры, а также от разбавления раствора. Данными по растворимости и pH раствора гидротартрата калия при добавках посторонних электролитов (фоновых солей) мы не располагаем. Отсутствует также значение произведения растворимости для этой соли, широко используемой в качестве pH метрического стандарта. Измерению этих величин для гидротартрата калия в растворах хлорида и перхлората натрия при ионных силах от 0,1 до 3,0 посвящена данная работа.

Гидротартрат калия, используемый для изучения растворимости, получали из реактивов квалификации «ч» или «чда» путем перекристаллизации из воды до постоянного значения растворимости по ГОСТ 10171-62. Чистоту его проверяли также путем определения эквивалентной массы. Использовали NaCl «хч», NaClO₄, полученный из HClO₄ «хч» и NaHCO₃ «хч». При проверке нейтральности по [2], NaCl оказался нейтральным, а для NaClO₄ было определено $1 \cdot 10^{-4}$ OH/моль NaClO₄, что практически не изменяет значений pH и не сказывается на результатах определения аналитической концентрации насыщенного раствора, в связи со значительным увеличением растворимости гидротартрата калия при увеличении концентрации перхлората натрия.

Насыщенные растворы получали перемешиванием избытка твердой фазы (гидротартрат калия) с водным раствором фоновой соли (или с чистой водой) в течение трех часов мешалкой Витта с нижним засосом [3]. После установления равновесия в системе насыщенный раствор отделяли от твердой фазы фильтровальной палочкой № 4.

Насыщение и отбор проб проводили в водяном термостате при $t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Аналитическую концентрацию насыщенного раствора определяли титрованием раствором NaOH потенциометрически или с фенолфталеином, pH растворов рассчитывали из измеренных э. д. с. в цепи с переносом со стеклянным электродом, откалиброванной по HCl методом, предположенным Комарем [4].

Зависимость экспериментальных значений pH и концентрации насыщенных растворов гидротартрата калия от ионной силы

(вычисляемой как $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$ всех частиц раствора) представ-

лены на графиках 1, 2. Как видно из графиков, влияние хлорида и перхлората натрия на растворимость и pH исследуемых растворов одинаково по природе и ведет к увеличению растворимости гидротартрата калия и к уменьшению значений pH при увеличении концентрации фоновых солей.

Из измеренных L было оценено произведение растворимости (P) гидротартрата калия с помощью [5]. Рассчитанные таким

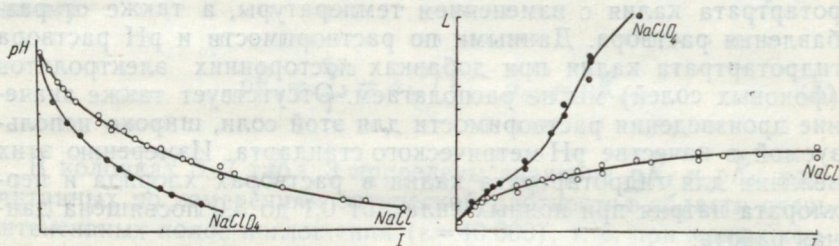


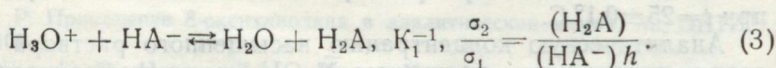
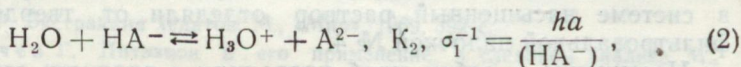
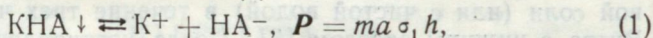
Рис. 1. Зависимость pH насыщенных растворов гидротартрата калия от изменения ионной силы раствора.

Рис. 2. Зависимость концентрации насыщенных растворов гидротартрата калия от изменения ионной силы раствора.

образом значения $\lg P$ оказались равными — 2,94 и — 2,91 при использовании данных по хлориду и перхлорату натрия соответственно.

Применения графической экстраполяции можно было бы избежать при ином подходе к использованию данных по L и pH изученных растворов.

Рассмотрим равновесия, устанавливающиеся в системе твердая фаза — насыщенный раствор гидротартрата калия (КНА) при фиксированной ионной силе (I):



Здесь m — активность K^+ ;

a — активность тартрат-иона A^{2-} ;

$h = \frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{H}_2\text{O}}$ — инструментально измеренная активность оксоний-иона.

Записав для исследуемой системы закон сохранения аналитической концентрации, L

$$L = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (4)$$

и подставив сюда a из (1), после некоторых преобразований получим уравнение

$$L = \frac{P_{\varphi_A} (\sigma_2^* h^2 + \sigma_1^* h + 1)}{m h \sigma_1}, \quad (5)$$

где $\sigma_j^* = (\sigma_j \varphi_{H^+} f_A)_1$ — смешанная константа протонизации тартрат-иона при $I = \text{const}$. Учитывая, что $m = L f_k$ и решая (5) относительно $(P_{\varphi_k})_1$, получаем:

$$(P_{\varphi_k})_1 = \frac{L^2 \sigma_1 h}{\varphi_A \sigma_2^* h^2 + \sigma_1^* h + 1}.$$

Имея набор значений (P_{φ_k}) при различных I , можно оценить P как свободный член подобранного эмпирическим путем интерполяционного уравнения, после чего легко получаются значения φ_k — величин, обратных коэффициентам активности калий-иона.

Отсутствие данных о σ_j^* и φ_A пока не позволяет делать такие расчеты.

В [6] приведено значение растворимости КНА в воде, равное 0,0341 моль/л.

Нами было исследовано несколько образцов соли КНА, чтобы получить наиболее достоверные значения L и рН насыщенного водного раствора КНА. Результаты приведены в таблице. Интервальные значения получены при $\alpha = 0,95$.

Образец соли	Число опытов	рН насыщенных растворов	Растворимость моль/л
Перекристаллизованный из „чда“	10	$3,562 \pm 0,006$	$0,0346 \pm 0,0001$
Перекристаллизованный из „ч“	10	$3,570 \pm 0,005$	$0,0348 \pm 0,0001$
Фиксана 1	5	$3,666 \pm 0,007$	$0,0348 \pm 0,0002$
Фиксана 2	4	$3,568 \pm 0,005$	$0,0342 \pm 0,0003$
Фиксана 3	3	$3,561 \pm 0,005$	$0,0348 \pm 0,0002$
Фиксана 4	3	$3,560 \pm 0,07$	$0,0345 \pm 0,0002$
Фиксана 5	3	$3,563 \pm 0,008$	$0,0348 \pm 0,0002$

Из данных таблицы видно, что определенное нами значение L отличается от приведенного в [6]. Установить, является ли это расхождение значимым, невозможно из-за отсутствия статистических данных для L в [6].

ЛИТЕРАТУРА

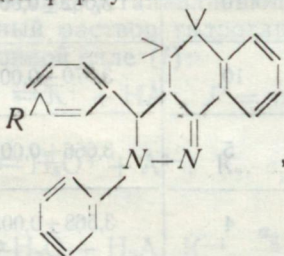
1. Bates R. G., Bower V. E., Miller R. G. Smith E. R. „ph of Solutions of Potassium Hydrogen d-Tartrate from 0° to 60°“, J. Research NBS. 1951, v. 47, p. 433—439.
2. Науменко В. А., Старченко А. В., Комарь Н. П. Оценка нейтральности солей типа XY. — Сб. «Монокристаллы и техника», Вып. 7. Харьков. 1972, с. 160—162.
3. Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. М., «Мир», 1965, 653 с.
4. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах кислот и оснований средней силы. — Сб. «Очерки современной геохимии и аналитической химии», М. 1972, с. 604—610.
5. Гугенгейм Э., Пру Дж. Физико-химические расчеты. М., ИЛ. 1958. 488 с.
6. Справочник по растворимости, под ред. Кафарова В. В., т. I, кн. I, М.—Л. Изд. АН СССР, 1961. 960 с.

УДК 547.772.2+541.67

В. Д. ОРЛОВ, канд. хим. наук,
И. А. БОРОВОЙ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ 1,3-ДИФЕНИЛ-5-АРИЛ-4,2'-ДИМЕТИЛЕН- Δ^2 -ПИРАЗОЛИНОВ

В настоящей работе исследованы дипольные моменты четырех пиразолинов общей формулы



где $R=H$, $4'=OCH_3$, $4'—Cl$ и $3'—Cl$. Измерения проведены по методу разбавленных растворов Дебая в бензоле при 25°; соответствующие экспериментальные данные представлены в таблице.

Ранее [1—3] были описаны дипольные моменты ряда ароматических и гетероциклических производных Δ^2 -пиразолина. В частности, μ 1, 3, 5-трифенилпиразолина ТФП оказался равным 2, 63 Д [3]. Для его производных с заместителями невысо-

кой полярности значения дипольных моментов лежат в пределах этой же величины. Поэтому неожиданным оказалось значительное увеличение μ на 0,55 Д при переходе от ТФП к соединению I (см. таблицу).

Дипольные моменты 1,3-дифенил-5-(*R*-фенил)-4,2³-диметилен- Δ^2 -пиразолинов

№	R	T _{пл}	α	β	MR _D	P _∞	$\mu_{\text{эксп.}}, D$	$\mu_{\text{расч.}}, D$
I	H	152	15,4	0,9	103,1	310,0	3,18	3,2
II	4'-OCH ₃	153	17,6	1,1	110,0	346,2	3,38	3,3
III	4'-Cl	128	16,9	1,2	108,0	335,8	3,33	3,3
IV	3'-Cl	165	16,0	1,1	108,0	324,6	3,25	3,2

Структура молекулы I отличается от таковой ТФП тем, что фенил в 3-положении и пиразолиновый цикл дополнительно фиксированы с помощью двух метиленовых групп, собственные моменты которых невелики и в какой-то степени взаимно компенсированы. Поэтому приращение μ на 0,55 Д, отмеченное выше, объясняется повышенной напряженностью пиразолинового цикла в соединении I. Как и в случае циклических кетонов [4, с. 509], при этом может иметь место частичная регибридизация углеродного атома C=N связи, что, в свою очередь, обуславливает ее дополнительную поляризацию.

Эта точка зрения была проверена расчетом величин μ пиразолинов II—IV. В расчете арил рассматривался выведенным из плоскости пиразолинового цикла таким образом, что угол между его 1,4-осью и плоскостью пятичленного цикла составлял 60°. Взаимодействие арила с остальной частью молекулы осуществляется в основном по индукционному механизму и не должно быть существенным.

Как следует из работы [3], μ пиразолинового цикла в ТФП и по направлению, и по величине в значительной мере определяется моментом C=N связи. Учитывая высказанное предположение, что в исследуемых соединениях эта связь еще более поляризована, мы в расчете приняли ее момент равным μ 1, 3, 5-трифенил-4, 2³-диметилен- Δ^2 -пиразолина (I).

Полученные по векторной аддитивной схеме значения $\mu_{\text{расч}}$ для соединений II—IV, как видно из таблицы, хорошо согласуются с $\mu_{\text{эксп}}$ и, следовательно, сделанные выше допущения о дополнительной поляризации связи C=N правомерны.

На основании расчетных данных, однако, не следует делать вывод, что этот эффект полностью обуславливает наблюдаемое приращение μ . По данным [5] пиразолиновый цикл имеет копланарную структуру. Однако в исследуемых нами соединениях

из-за его напряженности может нарушиться копланарность цикла, и хотя моменты связей $C=N$ и $C_{\text{гет}} - C_{\text{аром}}$ невелики по данным [2] ($\sim 0,45$ и $0,40$ Д соответственно), их векторная сумма изменится, что также может отразиться на величинах дипольных моментов. Работа выполнена под руководством проф. В. Ф. Лаврушина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куцина Л. М., Воевода Л. В., Корниловская Л. Д. Дипольный момент 1, 3, 5-трифенилпиразолина — Δ^2 в первом электронном возбужденном состоянии. — «Оптика и спектроскопия», 1965, т. 18, вып. 3, с. 520—522.
2. Луцкий А. Е., Шепель А. В., Обухова Е. М. Дипольные моменты молекул 1, 3, 5-триарилпиразолинов — Δ^2 . — «Химия гетероциклических соединений», 1967, № 5, с. 948—949.
3. Буряковская Е. Г., Цукерман С. В., Лаврушин В. Ф. Дипольные моменты гетероциклических аналогов 1, 3, 5-трифенил — Δ^2 — пиразолина. — «Журнал физической химии», 1969, т. 43, вып. 4, с. 863—868.
4. Ингрехем Л. Пространственные эффекты в органической химии. М., ИЛ, 1960, 720 с.
5. The crystal structure of pyrazoline hydrochloride, Nardelli M., Fava G., — «Acta crystallogr.», 1962, vol. 15, N 3, p. 214—218.

УДК 535.34+535.37 : 547.772

С. В. ЦУКЕРМАН, д-р хим. наук,
Э. В. ДАНИЛЬЧЕНКО

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ 4,4'-БИС (ПИРАЗОЛИНИЛ-1)-ДИФЕНИЛОКСИДА, -СУЛЬФИДА И -СЕЛЕНИДА

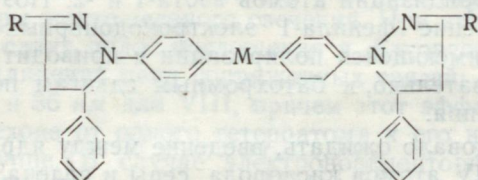
Многие соединения, содержащие в составе своей молекулы один или два Δ^2 -пиразолиновых цикла, обладают яркой люминесценцией, в связи с чем они привлекают внимание исследователей [1, 2].

Изучению связи между строением и оптическими свойствами ди (Δ^2 -пиразолинил) аренов, содержащих между центральными бензольными ядрами бифенила гетероатомные или углеродсодержащие «мостики», уделено сравнительно мало внимания. Так, в [3] исследованы электронные спектры ди (1,5-дифенил- Δ^2 -пиразолинил-3) аренов, у которых два остатка 1, 3, 5-трифенил- Δ^2 -пиразолина (ТФП) соединены посредством атомов кислорода и серы, а также с помощью одной или двух метиленовых групп.

В предыдущей работе [4] мы рассматривали оптические свойства бис (Δ^2 -пиразолинил-1) аренов с различными алифатическими насыщенными и ненасыщенными «мостиковыми» группировками. Представляло интерес измерить электронные

спектры поглощения, флуоресценции и относительные квантовые выходы соединений, у которых фенильные ядра в положении 1 молекулы ТФП связаны (в пара-положении) с помощью атомов элементов шестой группы периодической системы Д. И. Менделеева: кислорода, серы и селена, а также выяснить влияние на спектральные характеристики в этом случае удлинения цепи сопряженных двойных связей и замены фенила-3 на электроноакцепторные радикалы (таблица).

Спектральные характеристики 4,4'-бис(3-R-5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1) дифенил-оксидов, -сульфидов и -селенидов



№ вещества	R	M	Поглощение			Флуоресценция	
			$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ)			$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Квантовый выход
I	Фенил	—O—	—	256 (4,47)	370 (4,58)	483	0,95
II	Стирил	—O—	—	271 (4,52)	389 (4,72)	514	0,98
III	4-Хлорфенил	—O—	—	258 (4,54)	377 (4,64)	490	1,10
IV	4-Бромфенил	—O—	—	250 (4,55)	380 (4,71)	493	1,03
V	2-Пиридил	—O—	—	258 (4,37)	381 (4,57)	501	0,60
VI	3-Пиридил	—O—	—	260 (4,40)	378 (4,47)	496	0,60
VII	Фенил	—S—	240 (4,37)	276 (4,38)	373 (4,66)	483	0,82
VIII	Стирил	—S—	243 (4,06)	285 (4,38)	395 (4,73)	524	0,93
IX	4-Хлорфенил	—S—	242 (4,40)	276 (4,38)	380 (4,65)	500	0,99
X	4-Бромфенил	—S—	244 (4,41)	276 (4,42)	383 (4,67)	503	0,94
XI	2-Пиридил	—S—	243 (4,10)	280 (4,37)	384 (4,70)	513	0,44
XII	3-Пиридил	—S—	235 (4,26)	268 (4,39)	380 (4,50)	505	0,42
XIII	Фенил	—Se—	235 (4,43)	276 (4,44)	377 (4,67)	491	0,72
XIV	Фенил	—	242 (4,38)	303 (4,29)	392 (4,53)	488	0,52
XV	ТФП	—	244 (4,31)	312 (4,12)	356 (4,37)	446	—

Способы очистки и методы измерения электронных спектров поглощения, флуоресценции и относительных квантовых выходов соединений I—XIV аналогичны описанным в [4].

Обсуждение результатов

Известно, что длинноволновая полоса поглощения ТФП, которая отнесена к полосам с «внутримолекулярным переносом заряда» (ВПЗ) [5, 6], обусловлена наличием сопряженной си-

стемы связей $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} - \text{N} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$. Поэтому, как указывалось в [4], удвоение молекулы ТФП при переходе к соединению XIV приводит к батохромному сдвигу полос поглощения (одновременно отмечается гипохромный эффект) и флуоресценции на 36 и 42 нм соответственно, что указывает на существование у 4,4'-бис (3,5-дифенил- Δ^2 -пиразолинил-1) бифенила значительно большей длины цепи сопряжения, чем у ТФП.

Как известно [7], система сопряженных связей ТФП сильно поляризована в направлении от фенила-1 к фенилу-3 благодаря различной гибридизации атомов азота-1 и -2. Поэтому введение в пара-положение фенила-1 электронодонорных заместителей способствует имеющейся поляризации и приводит к облегчению ВПЗ, а следовательно, к батохромным сдвигам полос поглощения и испускания.

Как и следовало ожидать, введение между ядрами бифенила соединения XIV атомов кислорода, серы и селена, имеющих положительный эффект сопряжения, приводит к красному смещению положения $\lambda_{\text{макс}}$ абсорбции на 14, 17 и 21 нм соответственно с одновременным увеличением коэффициентов молярного поглощения по сравнению с ТФП. Однако батохромный сдвиг указанных полос, по-видимому, нельзя объяснить только определенной ролью неподеленных электронных пар, находящихся на каждом из гетероатомов и являющихся причиной их электронодонорного влияния, так как донорный характер этих гетероатомов уменьшается в ряду $\text{O} > \text{R} > \text{Se}$, в то время как батохромный эффект изменяется в обратном порядке.

Спектры поглощения 4,4'-бис (3,5-дифенил- Δ^2 -пиразолинил-1)-дифенилсульфида, -оксида и -селенида смещены гипсохромно по сравнению с XIV. Это свидетельствует о значительном ослаблении взаимодействия между хромофорами ТФП из-за определенной «изолирующей» роли гетероатомов. При этом «изолирующий» эффект атомов кислорода, серы и селена уменьшается с ростом поляризуемости гетероатомов. Таким образом, взаимодействие между двумя «половинками» молекул через «мостиковые» атомы, связывающие бензольные ядра, возрастает с утяжелением гетероатомов, которые, как это видно из нашего исследования, нельзя отнести к полным «изоляторам» сопряжения. Очевидно, чем меньше электроотрицательность гетероатомов шестой группы, тем легче их неподеленные пары электронов вступают во взаимодействие с π -электронами ароматического кольца.

Если в [4, 8] отмечалось, что стоксово смещение для ди (пиразолинил-1) аренов значительно больше, чем для их изомеров, вследствие чего первые испускают свет в более длинноволновой части спектра, чем вторые, то для соединений I, VII и XIII стоксово смещение не только больше по сравнению с соедине-

ниями, имеющими изомерную хромофорную систему [3], но и достигает максимальной величины в этом ряду [4, 8] (около 6300 см^{-1}). Следовательно, стерические факторы, обусловленные sp^3 -гибридным состоянием атома азота-1, через которые происходит соединение двух пиразолиновых циклов, не способствуют принятию жесткой копланарной структуры молекул. В связи с этим потери на безызлучательную конверсию у бис (пиразолинил-1) аренов с гетероатомными «мостиками» увеличиваются по сравнению с их изомерами.

Заменяя фенил в третьем положении Δ^2 -пиразолинового кольца на различные радикалы (R) (см. таблицу), мы получили люминофоры желто-зеленого свечения. При этом наибольший bathochromный сдвиг полос поглощения и флуоресценции наблюдается при удлинении цепи сопряженных связей: на 19 и 31 нм для II, на 22 и 36 нм для VIII, причем этот эффект увеличивается при переходе от одного гетероатома к его нижележащему соседу по группе. В случае электроноакцепторных заместителей (III, IV, IX, X) или радикалов (V, VI, XI, XII), способствующих поляризации π -электронной системы молекулы, также осуществляется длинноволновое смещение полос абсорбции и испускания (см. таблицу).

Интересно отметить, что величины относительных квантовых выходов флуоресценции ($V_{\text{фл}}$) уменьшаются с утяжелением гетероатомов. Так, у соединений с кислородным мостиком (I—VI) квантовый выход больше, чем у соответствующих производных дифенилсульфида (VII—XII). При замене фенила-3 на электроноакцепторные радикалы (III, IV, X и XI) и удлинение системы конъюгации (II и VIII) значение $V_{\text{фл}}$ мало изменяется по сравнению с ТФП. Для соединений, содержащих в своей молекуле 2- и 3-пиридил (V, VI, XI и XII) $V_{\text{фл}}$ значительно снижается.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Красовицкий Б. М., Черкасов А. С. Поиски органических люминофоров, строение и люминесценция органических веществ. — ЖПС, 1968, т. 8, с. 553—561.
2. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М., «Химия», 1971, 215 с.
3. Переяслова Д. Г., Бондаренко В. Е., Красовицкий Б. М. Синтез и исследование органических люминофоров, содержащих один или два пиразолиновых цикла. — ХГС, 1969, вып. 1, с. 114—117.
4. Цукерман С. В., Данильченко Э. В. Спектры поглощения и флуоресценции 4,4'-бис (пиразолинил-1)-дифенилметана, -этана, -этилена и -ацетилена (см. статью в настоящем сборнике).
5. Цукерман С. В., Буряковская Е. Г., Лаврушин В. Ф. Электронные спектры поглощения Δ^2 -пиразолинов, содержащих в 3- и 5-положениях гетероциклические радикалы. — «Опт. и спектр.», 1969, т. 26, с. 541—546.

Спектральные характеристики 4,4'-бис(3-*R*-5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1)-дифенил-метана, -этана, -этилена и -ацетилена

№ вещества	R	M	Поглощение			Флуоресценция	
			$\lambda_{\text{макс}}, \text{н.м.} (\lg \epsilon)$			$\lambda_{\text{макс}}, \text{н.м.}$	Квантовый выход
I	Фенил	—CH ₂ —	214 (4,38)	295 (4,00)	370 (4,51)	462	0,72
II	Стирил	—CH ₂ —	—	273 (4,78)	396 (4,83)	492	0,50
III	4-Хлорфенил	—CH ₂ —	246 (4,30)	305 (4,12)	373 (4,26)	464	0,70
IV	4-Бромфенил	—CH ₂ —	250 (4,55)	318 (4,14)	376 (4,65)	468	0,76
V	2-Пиридил	—CH ₂ —	252 (4,51)	318 (4,12)	381 (4,77)	476	0,65
VI	3-Пиридил	—CH ₂ —	255 (4,33)	312 (4,09)	378 (4,21)	472	0,59
VII	Фенил	—CH ₂ —CH ₂ —	251 (4,37)	314 (3,94)	368 (4,48)	460	0,95
VIII	Стирил	—CH ₂ —CH ₂ —	—	262 (4,64)	393 (4,65)	488	0,71
IX	4-Хлорфенил	—CH ₂ —CH ₂ —	249 (4,68)	307 (4,20)	371 (4,60)	463	0,93
X	4-Бромфенил	—CH ₂ —CH ₂ —	250 (4,68)	312 (4,22)	373 (4,72)	466	0,96
XI	2-Пиридил	—CH ₂ —CH ₂ —	270 (4,87)	313 (4,09)	378 (4,52)	474	0,83
XII	3-Пиридил	—CH ₂ —CH ₂ —	264 (4,64)	308 (4,06)	375 (4,57)	470	0,75
XIII	Фенил	—CH=CH—	240 (4,61)	320 (4,48)	404 (5,02)	491	1,00
XIV	Фенил	—C \equiv C—	230 (4,41)	324 (4,24)	397 (4,70)	474	1,00
XV	Фенил	—	242 (4,38)	303 (4,29)	392 (4,58)	488	0,52
XVI	ТФП	—	244 (4,31)	312 (4,12)	356 (4,37)	446	—

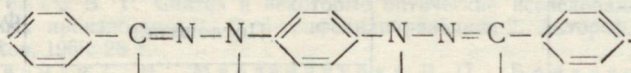
фотометре СФ-4А при концентрации веществ от $2 \cdot 10^{-5}$ до $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектры флуоресценции и квантовые выходы измерялись на установке, состоящей из монохроматора СФ-4 и фотоэлектрической приставки ФЭУ-37 с учетом поправки на спектральную чувствительность установки, откалиброванной по лампе накаливания с известной цветовой температурой. Люминесценция возбуждалась ультрафиолетовыми лучами ($\lambda_{365} \text{ н.м.}$), выделяемыми из спектра ртутно-кварцевой лампы ДРШ-500 светофильтром УФС-2.

Относительные квантовые выходы определялись по методике [7]. За единицу был принят квантовый выход 1, 3, 5-трифенил- Δ^2 -пиразолина (ТФП).

Обсуждение результатов

Из таблицы, где в целях сравнения приведены также соответствующие данные для 4,4'-бис(3,5-дифенил- Δ^2 -пиразолинил-1) бифенила (XV) и ТФП (XVI), видно, что соединение двух остатков ТФП в первом положении пиразолинового цикла приводит к красному сдвигу максимума длинноволновой полосы поглощения на 36 нм, а также к увеличению коэффициента молярной экстинкции. Аналогичное смещение наблюдается и для полос флуоресценции этих соединений (42 нм). Как уже указывалось

[2], это является следствием образования более длинной цепи сопряжения у хромофора соединения XV по сравнению с ТФП:



Следует отметить, что стоксово смещение для бис(Δ^2 -пиразолинил-1)-аренов (I, VII и XV) значительно больше, чем для соединений с изомерной сопряженной системой [ди(пиразолинил-3)арены]. Данное явление объясняется тем, что соединение двух пиразолиновых циклов с помощью азотов-1, находящихся в первом валентном состоянии, неблагоприятно для принятия жесткой копланарной структуры молекулы, вследствие чего потери на безызлучательную конверсию возрастают [4].

При введении метиленовой группы между ядрами бифенила (ср. I и XV) наблюдается сдвиг в коротковолновую область в спектрах поглощения и испускания на 22 и 26 нм соответственно. Это сопоставление казалось бы в известной мере подтверждает мнение ряда авторов, считающих метиленовый «мостик» изолятором сопряжения [8—10]. Однако если сравнить спектральные характеристики производного дифенилметана (I) и ТФП, то отмечается bathochromное смещение полос поглощения и испускания на 14 и 16 нм. Этот сравнительно большой bathochromный эффект не может быть вызван только электронодонорным влиянием мостиковой группировки ($-\text{CH}_2$ -группы), так как введение в пара-положение фенила, находящегося в первом положении ТФП, метила (переход от ТФП к I—2-толил-3,5-дифенил- Δ^2 -пиразолину) приводит к соответствующему сдвигу поглощения и флуоресценции всего лишь на 2 и 7 нм соответственно [11]. Следовательно, у соединения I имеет место взаимодействие двух хромофоров через метиленовый мостик. При введении в мостик еще одной метиленовой группы (ср. I и VII) наблюдается незначительное гипсохромное смещение максимумов полос поглощения и флуоресценции (на 2 нм). Таким образом, и в этом случае (VII) наблюдается небольшое взаимодействие хромофорных групп. Следует отметить, что подобный эффект был отмечен еще ранее Валяшко и Лаврушиным [12, 13], а также в работах [14, 15] при исследовании спектров дифенилметана, дифенилэтана и их производных.

Весьма значительное взаимодействие между хромофорными системами пиразолиновых циклов наблюдается в случае виниленового мостика (ср. XIII с VII и XV). Спектры абсорбции и эмиссии 4,4'-бис(3,5-дифенил- Δ^2 -пиразолинил-1) стильбена (XIII) по сравнению с ТФП смещены bathochromно на 48 и 45 нм соответственно. При этом отмечается значительное увеличение интенсивности ϵ . Данное явление связано с тем, что, как известно, виниленовая группа не прерывает цепь сопряженных связей, а только ее удлиняет. Сравнив положение максимумов

поглощения и флуоресценции для соединения XIII с таковыми для XV, видим, что указанные полосы претерпевают красное смещение на 12 и 3 нм соответственно. Происходит это потому, что через стильбеновый фрагмент сопряжение осуществляется значительно лучше, чем в системе бифенила, в которой для передачи эффекта сопряжения бензольные кольца должны принимать хиноидную структуру и при этом теряется энергия сопряжения двух ароматических ядер.

Переход от «мостика» с двойной к «мостiku» с тройной связью сопровождается заметным гипсохромным сдвигом $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения и испускания (см. таблицу). Это, по-видимому, объясняется значительным электроноакцепторным эффектом атомов углерода, находящихся в *sp*-гибридном состоянии, в мостиковой группировке.

Спрямясь получить вещества, поглощающие и испускающие свет в более длинноволновой части спектра, мы ввели в положение 3 пиразолинового цикла различные радикалы *R* (см. таблицу). Удлинение цепи сопряженных связей (когда *R* равно стирилу) (II и VIII) и замена фенила на различные электроноакцепторные радикалы (III—VI и IX—XII) способствуют переносу заряда в хромофорной системе и приводят к батохромным сдвигам полос поглощения и флуоресценции. При этом для соединений, содержащих стирил, батохромный сдвиг достигает наибольшей величины (26 и 30 нм для II, 25 и 28 нм для VIII соответственно).

Что касается относительных квантовых выходов флуоресценции исследованных веществ, то они наименьшие у производных дифенилметана. Это, возможно, связано со стереохимическими особенностями данных молекул. В ряду *R*-замещенных дифенилметана и -этана соединения, имеющие в своем составе винильные группировки, как правило, имеют меньший квантовый выход, так как у этих соединений потери на колебательную энергию возрастают. Величины относительного квантового выхода для соединений XIII, XIV и VII равны или близки к ТФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М., «Химия», 1971. 215 с.
2. Спектры поглощения и флуоресценции 1,4-дипиразолинилбензолов. — «Опт. и спектр.», 1970, т. 28, с. 914—920. (Авт.: С. В. Цукерман, В. П. Масленникова, В. Е. Бондаренко и др.).
3. Барони Е. Е., Ковырзина К. А. Синтез дифенил и терфенил пиразолинов. — ЖОХ, т. 33, с. 583—586.
4. Переяслова Д. Г., Бондаренко В. Е., Красовицкий Б. М. Синтез и исследование органических люминофоров, содержащих один или два пиразолиновых цикла. — ХГС, 1969, вып. 1, с. 114—117.
5. Спектры поглощения и флуоресценции изомерных 2,5-дипиразолинилтиофенов. — Журн. прикл. спектр., 1969, т. 11, с. 529—533., С. В. Цукерман, Лам Нгок Тхиен, В. М. Никитченко и др.).
6. Органические растворители. М., ИЛ., 1958, 480 с. (А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др.).

7. Черкасов А. С. Исследование абсорбции и люминесценции некоторых мезоалкил- и мезоарилпроизводных антрацена. — ЖФХ, 1955, т. 29, с. 2209—2217.
8. Шорыгин П. П., Лопатин Б. В. Спектроскопическое исследование взаимного влияния атомных групп, присоединенных через мостики различных типов. — «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1967, т. 6, с. 1371—1375.
9. Brode W. Chemical Spectroscopy. 2 ed. New York—London, 1945, 280 p.
10. Fehnel E., Garmack M. Compounds containing the sulfide function. — J. Am. Chem. Soc., 1949 vol. 71, p. 84—93.
11. Тищенко В. Г. Синтез и некоторые оптические исследования функциональных производных 1, 3, 5-трифенилпиразолина-2. Автореф. канд. дис., Харьков, 1969, 28 с.
12. Валяшко Н. А., Лаврушин В. Ф. Спектры поглощения и структура дифенилметана. — «Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева», 1941, т. 6, с. 13—14.
13. Лаврушин В. Ф. Ацидохромия четырехзамещенных ароматических производных метана. — ДАН СССР, 1952, т. 86, с. 309—311.
14. Красовицкий Б. М., Тарахно З. Н., Левченко Н. Ф. К вопросу о строении прямых азокрасителей — производных дифениламина. — «Укр. хим. ж.», 1958, т. 24, с. 358—363.
15. Халилов А. Х. Исследование зависимости интенсивности линий комбинационного рассеивания от частоты возбуждения света и структуры молекулы. — «Изв. АН СССР, сер. физ.», 1953, т. 17, с. 586—590.

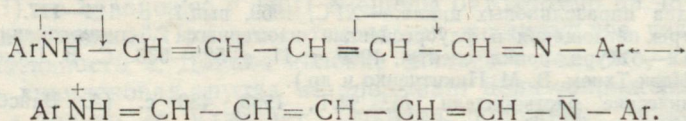
УДК 547.524:541.651

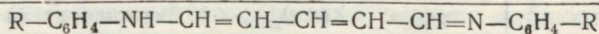
Л. И. ЩЕРБАКОВА, канд. хим. наук,
Н. Е. ГРИГОРЬЕВА, канд. хим. наук,
Г. И. ТАРАСОВА,
Л. А. ХАНИНА

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КИСЛОТНО- ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИАНИЛОВ ГЛУТАКОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Окраска дианилов зависит от природы и положения заместителей в бензольных кольцах. Установлена удовлетворительная корреляция сдвигов волновых чисел максимумов поглощения кислотной и основной форм дианилов с σ^+ -константами заместителей. Определена сравнительная основность дианилов, величины pK_a находятся в прямой зависимости от электронного влияния заместителей.

По изменению окраски в разных растворителях дианилы глутаконового альдегида можно отнести к внутриаионидным соединениям, проявляющим положительную сольватохромия [1] (табл. 1). Однако их нельзя считать типичными сольватохромными соединениями, так как они взаимодействуют с некоторыми растворителями, например, со спиртами [2]:



Влияние природы растворителей на спектры поглощения дианилов
глутаконового альдегида

R	$\lambda (нм)_{\text{макс}} \cdot \varepsilon \cdot 10^{-4}$ растворители			
	Метанол	Этанол	Дихлорэтан	Бензол
H	260 (1,0) 405 (4,9) 490 (3,3)	250 (0,9) 406 (6,5) —	270 (0,8) 383 (3,8) —	— 380 (3,1) —
<i>n</i> -CH ₃	260 (1,0) 410 (4,9) 490 (3,3)	260 (1,1) 412 (3,4) —	— 388 (3,1) —	320 (0,8) 382 (2,5) —
<i>m</i> -CH ₃	255 (1,0) 410 (3,8) 490 (1,8)	260 (1,1) 410 (6,0) —	255 (1,0) 387 (4,8) —	— 385 (3,15) —
<i>o</i> -CH ₃	255 (1,1) 390 (4,6)	250 (1,1) 392 (4,8)	— —	— 378 (5,6)
<i>n</i> -OCH ₃	255 (1,2) 420 (3,6) 500 (2,4)	258 (2,5) 300 (1,6) 415 (3,9)	265 (0,9) 390 (2,6) —	318 (1,7) 382 (2,2) —
<i>m</i> -CH ₃	270 (0,9) 410 (2,4) 490 (7,1)	260 (0,8) 407 (4,4)	270 (1,5) 385 (3,4)	325 (0,8) 380 (1,6)
<i>o</i> -CH ₃	280 (0,6) 405 (1,8) 485 (3,4)	250 (0,9) 405 (4,45)	300 (0,6) 392 (3,6)	295 (0,6) 390 (2,65)
<i>n</i> -OC ₂ H ₅	300 (0,78) — 500 (8,0)	280 (1,0) 422 (4,7) —	— 398 (3,0) —	320 (1,1) 395 (2,4) —
<i>n</i> -Cl	225 (1,5) 265 (1,2) 410 (7,2)	230 (1,2) 270 (1,0) 412 (6,7)	— — 390 (3,8)	— 325 (0,9) 387 (1,85)
<i>m</i> -Cl	255 (0,8) 407 (0,5)	260 (1,2) 410 (5,4)	— 385 (3,9)	— 382 (2,95)
<i>o</i> -Cl	245 (1,2) 392 (5,7)	— 395 (5,5)	— 380 (3,0)	— 380 (4,2)
<i>n</i> -Br	225 (1,5) 275 (1,2) 415 (7,3)	230 (1,0) 270 (0,6) 417 (5,2)	— 250 (1,0) 390 (4,8)	— 330 (0,9) 390 (2,4)

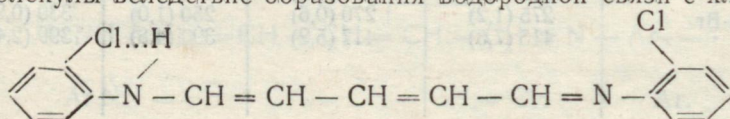
$R-C_6H_4-NH-CH=CH-CH=CH-CH=N-C_6H_4-R$				
R	λ (нм) _{макс} · $\epsilon \cdot 10^{-4}$ растворители			
	Метанол	Этанол	Дихлорэтан	Бензол
<i>m</i> -Br	250 (1,2)	265 (1,4)	300 (0,7)	335 (1,0)
	410 (5,6)	410 (4,9)	385 (4,5)	380 (1,75)
<i>n</i> -I	225 (1,5)	230 (1,2)	—	—
	275 (1,2)	270 (0,9)	320 (0,8)	330 (1,1)
	417 (7,8)	420 (5,7)	395 (4,1)	392 (2,1)
<i>n</i> -NO ₂	—	265*	355**	—
	—	445	385	—
<i>m</i> -NO ₂	265 (1,8)	262 (0,9)	257 (1,3)	—
	400 (3,7)	402 (4,3)	387 (2,7)	382 (1,7)
<i>p</i> -C ₆ H ₅ N-N	230 (2,6)	255 (2,7)	—	—
	325 (1,9)	265 (2,2)	320 (плечо)	310 (1,6)
	490 (7,6)	320 (2,6)	460 (4,7)	390 (3,25)
	—	492 (7,1)	—	—

* Основание не выделено, раствор хлоргидрата+щелочь.

** Дианил полностью не растворился.

Вероятно, различие окраски дианилов в растворителях разной природы зависит от полярности растворителя и от специфического взаимодействия с ним. Сравнение спектров поглощения замещенных в бензольных кольцах дианилов с незамещенными (см. табл. 1) показывает, что окраска соединений изменяется в зависимости от природы и положения заместителя. Введение метильной группы в мета- и пара-, но не в орто-положении, бензольных колец мало влияет на смещение длинноволновой полосы во всех растворителях. Большой батохромный эффект наблюдается у метоксизамещенных, особенно у пара-изомера, в то же время у орто-изомера гипсохромный эффект меньше, чем при введении метильной группы в орто-положение.

Спектры хлорзамещенных дианилов мало отличаются от метилзамещенных, за исключением орто-изомера, окраска которого глубже, чем у метилзамещенного. Значительное углубление окраски орто-хлорзамещенного дианила по сравнению с мета- и пара-изомерами, вероятно, связано с нарушением симметрии молекулы вследствие образования водородной связи с хлором:



Природа галогена в бензольных кольцах мало влияет на изменение цвета дианилов, в этаноле батохромное смещение $\lambda_{\text{макс}}$ пара-замещенных от хлор- к иодпроизводному составляет всего 8 нм. Значительный батохромный эффект наблюдается при введении нитрогруппы в пара-положение (40 нм), еще больший — у пара-фенилазозамещенного дианила (85 нм).

Дианилы глутаконового альдегида — амфотерные соединения. Анионы и катионы их значительно отличаются окраской. В табл. 2 приведены $\lambda_{\text{макс}}$ измеренных спектров поглощения ди-

Таблица 2

Спектральные и кислотно-основные характеристики дианилов
глутаконового альдегида

№ соединения		pK_a	Катионы	Нейтральная молекула	Анионы	$\Delta\nu = \nu_B - \nu_{BH^+}$	$\frac{\Delta\nu \cdot Nhc}{2,303 \cdot RT}$	$\sigma +$
1	H	$8,33 \pm 0,06$	485	406	505	4010	8,46	0
2	<i>n</i> -CH ₃	$9,28 \pm 0,04$	495	412	512	4070	8,59	-0,311
3	<i>m</i> -CH ₃	$8,86 \pm 0,05$	490	410	508	3980	8,40	-0,066
4	<i>n</i> -OCH ₃	$9,51 \pm 0,02$	600	415	515	4100	8,65	-0,778
5	<i>m</i> -OCH ₃	$8,06 \pm 0,04$	486	407	510	3990	8,42	+0,047
6	<i>o</i> -OCH ₃	$8,37 \pm 0,02$	485	405	495	—	—	—
7	<i>n</i> -Cl	$7,68 \pm 0,03$	490	412	525	3860	8,15	+0,114
8	<i>m</i> -Cl	$7,14 \pm 0,06$	485	410	530	3770	8,14	+0,399
9	<i>o</i> -Cl	$6,94 \pm 0,03$	475	392	—	—	—	—
10	<i>n</i> -Br	$7,83 \pm 0,05$	496	415	535	3940	8,32	+0,150
11	<i>m</i> -Br	$7,38 \pm 0,03$	487	410	532	3860	8,15	+0,405
12	<i>n</i> -I	$7,92 \pm 0,62$	500	420	550	3810	8,04	+0,135
13	<i>n</i> -C ₆ H ₅	$8,52 \pm 0,03$	518	427	550	4110	8,67	+0,179
14	<i>n</i> -NO ₂	—	530	445	690	3490	7,37	+0,790
15	<i>m</i> -NO ₂	—	465	400	515	—	—	—
16	<i>n</i> -COOC ₂ H ₅	$7,16 \pm 0,02$	515	422	—	3900	8,23	+0,482
17	<i>n</i> -C ₆ H ₅ N-N	—	540	490	730	—	—	—
18	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	—	550	440	—	4550	9,60	-1,70

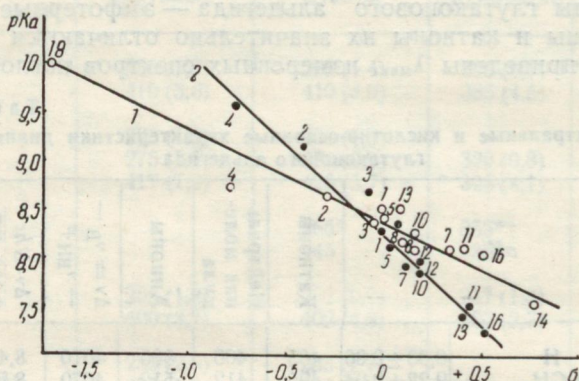
анилов в нейтральном растворе этанола, в присутствии хлористого водорода и в растворе ацетона с сухим едким кали [3]. В некоторых случаях для оценки электронного состояния реакционного центра в молекуле используют корреляцию разности волновых чисел максимумов поглощения кислотной и основной форм соединений с σ -константами заместителей [4, 5]. Мы получили линейную зависимость (рисунок) волновых чисел дианилов и их солей в 96 %-ном этаноле (см. табл. 2). Для корреляции использовали уравнение [6, 7]

$$\frac{(\nu_B - \nu_{BH^+}) \cdot Nhc}{2,303 \cdot RT} = \rho\sigma,$$

где ν_B , ν_{BH^+} — волновые числа максимумов поглощения соответственно основной и кислотной форм дианилов; N — число

Авогадро; h — постоянная Планка; c — скорость света; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Величины $\Delta\nu$ плохо коррелируются с σ -константами Мак-Даниэля ($\rho = -1,99 \pm 0,029$; $r = 0,85$) и с σ^- -параметрами ($\rho = -0,97 \pm 0,25$; $r = 0,84$). Значительно лучшая корреляция полу-



Зависимость между разностью волновых чисел кислотной и основной форм дианилов (прямая I), pK_a -дианилов (прямая II) с σ^+ -константами заместителей.

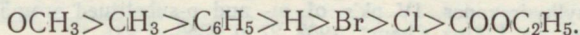
чена с σ^+ -константами, что характеризует повышенную способность заместителей к сопряжению с электроотрицательным реакционным центром ($\rho^+ = -0,75 \pm 0,05$; $r = 0,945$).

Как видно из рисунка, чем ниже на прямой расположены заместители и чем меньше их $\Delta\nu$, тем меньше должна быть основность дианила. Сведения о константах основности дианилов глутаконового альдегида в литературе отсутствуют. Интересно было оценить основность дианилов в зависимости от природы и положения заместителей в бензольных кольцах. Для оценки силы ряда органических оснований были определены кислотные константы ионизации [8] спектрофотометрическим методом в водно-спиртовых средах [9, 10]. pK_a дианилов глутаконового альдегида определяли в 96%-ном этаноле спектрофотометрическим методом исходя из уравнения [11]

$$pK_a = pH + \lg \frac{D_{cm} - D_b}{D_{bH^+} - D_{cm}},$$

где D_b , D_{bH^+} , D_{cm} — оптические плотности соответственно основания, полностью протонированного и частично протонированного основания при одной аналитической длине волны.

Для решения уравнения использовали расчетный метод. Полученные значения pK_a дианилов приведены в табл. 2. Сравнивая влияние заместителей в n , n' -положениях бензольных колец на основность дианилов, их можно расположить в ряд



Заместители в мета-положении оказывают различное влияние на pK_a в зависимости от характера и величины индукционного эффекта.

Значения pK_a дианилов удовлетворительно коррелируются (см. рисунок) с σ^+ -константами заместителей ($\rho^+ = -2,12 \pm 0,08$; $r = 0,942$).

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения дианилов были измерены в различных растворителях при концентрации растворов $1-2 \times 10^{-5}$ м на спектрофотометре СФ-4 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см.

Спектры поглощения катионов были измерены в этаноле, исходя из растворов дианилов ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ М), в присутствии хлористого водорода на спектрофотометре СФ-10 в стеклянных кюветах с толщиной слоя 1 см. Для анионов измерения проводили из растворов дианилов в ацетоне ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ М) в присутствии сухого едкого кали. Растворы дианилов встряхивали с едким кали до появления стойкой окраски и измеряли на спектрофотометре СФ-10.

Константы ионизации дианилов определяли по методу [11] в 96%-ном этаноле при $t = 18 \pm 1^\circ$ и концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ М. Для каждого основания измеряли оптические плотности иона $D_{\text{вн}^+}$ и нейтральной молекулы $D_{\text{в}}$ при одной аналитической длине волны. Находили значение оптической плотности смеси $D_{\text{см}} = \frac{D_{\text{вн}^+} + D_{\text{в}}}{2}$, при котором $pH = pK_a$. Чтобы точно определить

значение pK_a , измеряли $D_{\text{см}}$ в семи буферных растворах со значением pH на 0,3 выше и 0,3 ниже полученного приближенного значения $pH = pK_a$ в двух сериях опытов. Буферные растворы с точно известным pH готовили по методу [12]. Измерения pH проводили на pH -метре ЛПУ-0,1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киприанов А. И. Влияние растворителя на цвет красителей (сольватохромия). — «Усп. хим.», 1960, т. 29, вып. 11, с. 1336—1353.
2. Hünig S., Bernhard G., Liptay W., Brenninger W. Zum Problem der Solvatochromie bei Merocyaninen. Ann. 1965, 690, p. 9—26.
3. Григорьева Н. Е., Гинце И. К., Розенберг М. Н. О расщеплении 2,4-динитрохлорфенилата пиридина нитроанилинами. — «Сб. статей по общей химии», 1953, № 2, с. 1446—1452.

4. Simpson H. N., Hancock C. K. and Meyers E. A. The Correlation of the Electronic Spectra Acidities and Polarographic Oxidation Half-Wave Potentials of 4-Substituted 2-chlorophenols with Substituent Constants. — „J. Org. Chem.“, 1965, т. 30, p. 2678—2683.
5. Jones L. A., Muller N. L. Spectrophotometric studies of some 2,4-dinitrophenylhydrazones. IV pK 's of m- and p-substituted aromatic carbonyl derivatives. — „J. Org. Chem.“, 1962, 27, p. 2356—2360.
6. Campbell R. D., Gillow H. M. β -Diketones. II Ultraviolet and Infrared Spectra 2-Aroylcyclohexanones. — „J. Am. Chem. Soc.“, 1960, т. 82, p. 5426—5431.
7. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовск. ун-та, 1966, 470 с.
8. Perkamptus H. H. Die Absorptionsspektren der Oxyphenazine und Oxyacridine sowie ihre Beziehungen zur Solvatochromie. — „Z. Physik. chem“, 1956, т. 6, p. 18—44.
9. Киприанов А. И. Сломинский Ю. А. Основания цианиновых красителей. Спектры поглощения и значения pK_a оснований цианиновых красителей. — «Журн. орг. хим.», 1965, т. 1, вып. 7, с. 1321—1325.
10. Woislowski S. The Spectrophotometric Determination of Ionization Constants of Basic Dyes. — „J. Am. Chem. Soc.“, 1953, т. 75, p. 5201—5202.
11. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л., «Химия», 1964, 179 с.
12. Измайлов Н. А., Александрова А. М. Поведение стеклянного электрода в неводных средах. IV. Ошибки стеклянного электрода в кислот и щелочной областях в этаноле и его смесях с водой. — «Журн. общ. хим.», 1949, т. 19, вып. 8, с. 1403—1415.

УДК 547.638.1 : 542.953.2

В. Г. МИТИНА,

Б. А. ЗАДОРЖНЫЙ, канд. хим. наук

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАФТАЛИНОВЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА

Для физико-химических исследований нам потребовались халконы, у которых одно или оба бензольных кольца заменены нафтильными радикалами.

Как известно, соединения такого типа могут быть получены по реакции Фриделя—Крафтса [1, 2] или кротоновой конденсацией ароматических альдегидов и кетонов с применением кислот [3, 4] либо оснований [5—7] в качестве конденсирующих агентов. Последний метод является более удобным благодаря своей простоте и доступности исходных веществ.

В соответствии с этим незамещенные нафталиновые аналоги халкона (НАХ) мы получили конденсацией соответствующих альдегидов и кетонов в среде этанола с применением 10%-ной водной щелочи. Синтезированные вещества очищались (до постоянства температур плавления и УФ спектров поглощения) многократной перекристаллизацией из этилового спирта и хроматографией их бензольных растворов на окиси алюминия. По такой схеме без особых затруднений были получены соединения II—VIII (таблица), химический состав и строение которых под-

Некоторые свойства незамещенных нафталиновых аналогов халкона

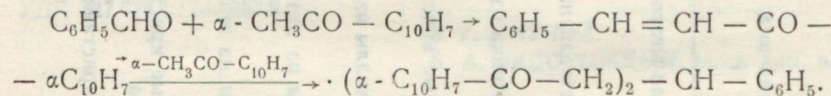
Номер соединения	Вещество	Внешний вид	Температура плавления, °C	Данные элементного анализа, %	
				Найдено	Вычислено
I	1-Фенил-3-(α -нафтил) пропенон	Вязкое светло-желтое масло	Температура кипения 226/4 мм 73 [6]; 88 [7]; 104 [4,8].	C 88,39 H 5,50	88,38 5,43
II	1-Фенил-3-(β -нафтил) пропенон	Желтые кристаллы из этанола	104—105 (105 [6])		
III	3-Фенил-1-(α -нафтил) пропенон	Желтые пластинки из этанола	82,5—83 (88 [9]).		
IV	3-Фенил-1-(β -нафтил) пропенон	Бледно-желтые кристаллы из этанола	156,5—157 (157—158 [5]).		
V*	1,3-Ди (α -нафтил) пропенон	Желтые кристаллы из этанола	67—68	C 89,47 H 5,21	89,61 5,19
VI	1-(α -Нафтил)-3-(β -нафтил) пропенон	Желтые иглы из этанола	151—152 (149 [10] 158—160 [8]).		
VII*	1-(β -Нафтил)-3-(α -нафтил) пропенон	Желтые иглы из этанола	81—82	C 89,47 H 5,21	89,61 5,19
VIII*	1,3-Ди (β -нафтил) пропенон	Светло-желтые кристаллы из н-октана	199—200	C 89,71 H 5,17	89,61 5,19
IX	1,5-Ди (α -нафтил)-3-фенилпентадион-1,5	Бесцветные кристаллы из этанола	104—105		

* В литературе не описаны.

тверждались ИК-спектрами поглощения, спектрами ПМР, а для впервые синтезированных веществ V, VII и VIII также данными элементного анализа; температуры плавления НАХ II—IV и VI совпадали с приведенными в литературе.

В противоположность этому 1-фенил-3-(α -нафтил)пропенон, полученный в виде вязкого светло-желтого масла с температурой кипения 226° С/4 мм рт.ст., в большинстве опубликованных работ [5, 7—9] характеризуется как кристаллическое вещество; лишь Люц с сотрудниками упоминает о нем как о жидком продукте [11]. Приведенные разными авторами значения температуры плавления этого вещества сильно отличаются: 73° С [7], 88° С [8] и 104° С [5, 9]. В силу этого целесообразно исследовать процесс образования и свойства соединения 1 более подробно.

Возможно, отмеченные выше расхождения относительно свойств НАХ I связаны с тем, что конденсация α -ацетилнафталина с бензальдегидом в спиртово-щелочной среде протекает с образованием не только соответствующего ненасыщенного кетона, но и каких-то других продуктов. Можно предположить, что наиболее вероятной побочной реакцией в данном случае является присоединение второй молекулы α -ацетилнафталина с образованием продукта более глубокого взаимодействия-аддукта Михаэля (1,5-пентадиона):



Склонность к diketонной конденсации ранее отмечалась для β -ацетилнафталина [13, 14], у более реакционноспособного α -изомера она должна быть еще большей.

Действительно, если конденсацию α -ацетилнафталина с бензальдегидом проводить так, чтобы кетон всегда находился в избытке, получается с хорошим выходом бесцветное кристаллическое вещество IX с температурой плавления 104–105° С. В ИК-спектре этого соединения, в отличие от спектров $\alpha\beta$ -ненасыщенных кетонов, отсутствуют полосы валентных С=С- и деформационных С—Н-колебаний этиленовой связи, но имеется поглощение вблизи 2900 см⁻¹, характерное для соединений насыщенного ряда (рис. 1). В спектре ПМР вещества IX имеются сигналы в области 2,03 м. д. (дублет) и 3,95 м. д. (триплет) с соотношением интенсивностей 4:1 (рис. 2). Эти данные свидетельствуют о том, что соединение с температурой плавления 104–105° С является насыщенным кетоном.

Однако, если конденсацию α -ацетилнафталина с бензальдегидом проводить обычным способом, т. е. подщелачиванием эквимольной смеси реагентов, продукт получается, как уже отмечалось ранее, в виде светло-желтого масла. Данные элементного химического анализа и спектроскопические свойства полу-

ченных из него 2,4-динитрофенилгидразона (оранжевые кристаллы, т. пл. 210—211° С) и пиразолина (желтые иглы с яркой

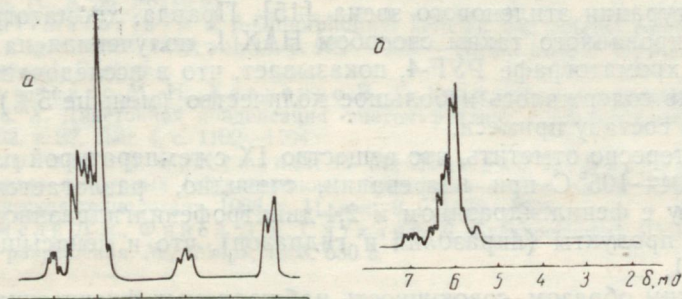


Рис. 1. ИК-спектры поглощения (растворы в CCl_4):
 а — вещество IX с температурой плавления 104–105° С;
 б — жидкий продукт конденсации α -ацетилнафталина с бензальдегидом.

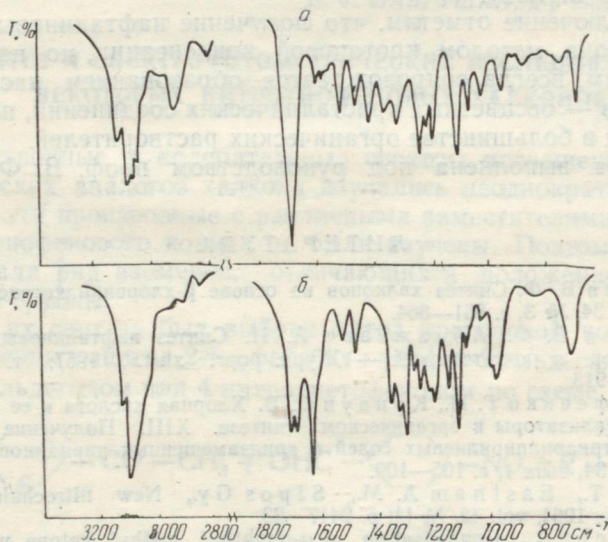


Рис. 2. Спектры ПМР (растворы в CCl_4 , химический сдвиг относительно циклогексана):
 а — вещество IX с температурой плавления 104–105° С; б — жидкий продукт конденсации α -ацетилнафталина с бензальдегидом.

зеленой люминесценцией, т. пл. 168—169° С) указывают на то, что этот продукт действительно является ожидаемым 1-фенил-3-(α -нафтил)пропеноном. Об этом свидетельствуют также его ИК-спектр поглощения (см. рис. 1) и спектр ПМР (см. рис. 2).

В последнем обнаруживается типичный квартет виниленовых протонов с $\delta=5,51$; 5,92; 6,15 и 6,55 м. д. и константой спин-спинового взаимодействия $J=16,2$ гц, характерной для транс-конфигурации этиленового звена [15]. Правда, хроматограмма синтезированного таким способом НАХ 1, полученная на аргонном хроматографе РУФ-4, показывает, что в исследованном образце содержалось небольшое количество (меньше 5%) близкой по составу примеси.

Интересно отметить, что вещество IX с температурой плавления $104-105^\circ\text{C}$ при нагревании, очевидно, разлагается, поскольку с фенилгидразином и 2,4-динитрофенилгидразином дает те же продукты (пиразолин и гидразон), что и ненасыщенный кетон 1.

Таким образом, совокупность наблюдаемых физических и химических свойств, характерных для описанного выше кристаллического вещества IX, дает основание считать его 1,5-ди(α -нафтил)-3-фенилпентадион-1,5; кроме того, можно сделать вывод, что авторы [5, 7—9] получили не 1-фенил-3-(α -нафтил)пропенон, а соответствующий 1,5-пентадион (в последнем случае — не вполне чистый).

В заключение отметим, что получение нафталиновых аналогов халкона методом кротоновой конденсации, по нашим наблюдениям, всегда сопровождается образованием насыщенных дикетонов — бесцветных кристаллических соединений, плохо растворимых в большинстве органических растворителей.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев В. Ф. Синтез халконов на основе β -хлорвинилкетонов. — ЖОХ, 1964, т. 34, № 3, с. 861—864.
2. Беляев В. Ф., Абражевич А. И. Синтез нафталиновых аналогов халконов и α -кетоокисей. — «Журн. орг. хим.», 1967, т. 3, вып. 5, с. 910—913.
3. Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В. Хлорная кислота и ее соединения как катализаторы в органическом синтезе. XIII. Получение некоторых 2, 4, 6-триарилпирилевых солей и арилзамещенных пиридинов. — ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 1, с. 105—109.
4. Szell T., Eastham A. M., Sipos Gy., New nitrochalcones, Can. J. Chem., 1964, vol. 42, № 11, p. 2417—23.
5. Albrecht A., Condensation of α -naphthyl methyl ketone with benzaldehyde, Monatsh. Chem., 1914, vol. 35, p. 1493—1503.
6. Dippy J. F. J., Palluel A. L. L., The Catalysed Reactions of Simple Aromatic Compounds with Ethylenic Systems. Part. I. α , β -Unsaturated Ketones, J. Chem. Soc., 1951, p. 1415—1420.
7. Maccioni A., Marongiu E., Synthesis of new β -arylacrylonaphthones, Ann. chim. (Rome), 1960, vol. 50, p. 1806—1810.
8. Gheorghiu C. V., Matei V., Phototropy of ethylenic ketone semicarbazones, Gazz. chim. ital., 1943, vol. 73, p. 65—71.
9. 1,3,5-Triaryl-2-pyrazolines for use as scintillation solutes, J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 732—738. (Auth.: Wiley R. H., Jarboe C. H., Hayes F. N. et al.).

10. Matei V., Phototropism of the semicarbazones and phenylhydrazones of ethylenic ketones, Ann. sci. univ. Jassy, 1943, vol. 29, p. 17—50.
11. Material for electrophotographic reproduction, Kalle A. G., Ger. 1, 105, 713, (C. A. 56: P8215 g).
12. Antimalarials. α , β -Dimorpholinyl ketones and related compounds. — „J. Org. Chem.“, 1949, vol. 14, p. 982—1000. — Auth.: Lutz R. E., Martin T. A., Codington J. F. et al.
13. Тимченко М. Н., Харченко В. Г. Конденсация альдегидов и кетон. Х. Дикетонная конденсация -ацетонафталина с альдегидами. — ЖОХ, 1962, т. 32, вып. 4, с. 1192—1194.
14. Харченко В. Г., Купанец Н. М., Шамрай Л., Богданова Н. Синтез некоторых 1,5-дикетонных и халконов. — «Изв. вузов. Химия и химическая технология», 1968, т. 11, вып. 9, с. 1036—1038.
15. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., «Мир», 1968, 630 с.

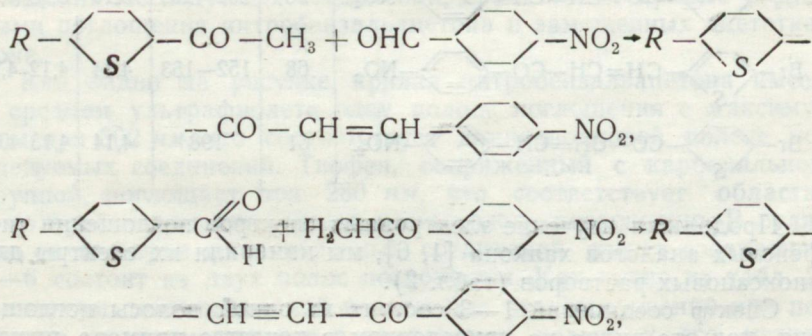
УДК 547.0+547.73+541.651

В. М. ВЕРХОВОД,
 А. И. РОБЕРМАН,
 Б. И. ОСТРОВСКАЯ, канд. хим. наук,
 Н. Н. ВЕРХОВОД,
 В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

СИНТЕЗ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ НИТРОТИОФЕНОВЫХ ХАЛКОНОВ

Электронные и колебательные спектры поглощения гетероциклических аналогов халкона изучались неоднократно [1—6]. Однако эти производные с различными заместителями в 5-положении тиофенового кольца не были изучены. Поэтому мы синтезировали ряд изомеров, отличающихся положением карбонильной группы.

Для их синтеза был выбран метод кротоновой конденсации 5-замещенных-ацетил-2-тиофена или тиофен-2-альдегида с 4-нитробензальдегидом или 4-нитроацетофеноном по схеме



где $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}$.

Исходные 5-метил- и 5-бром-2-тиенилальдегиды были получены формилированием метил- и бромтиофена соответственно по известным методам [7]. 5-Бром-2-ацетотиенон получен по [8]. 5-Метил-2-ацетотиенон синтезирован по аналогии с 2-ацетотиеноном ацетилированием 2-метилтиофена хлористым ацетилем. Полученный продукт перегоняли в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 84,5°С при 2 мм. УФ-спектр полученного вещества соответствовал описанному в [9]. 4-Нитробензальдегид и 4-нитроацетотиенон применялись имеющиеся в продаже.

При выборе условий синтеза α , β -ненасыщенных кетонов мы руководствовались методами, описанными при получении мононитропроизводных [10].

Стехиометрические количества альдегида и кетона растворяли в этаноле. После полного растворения исходных компонент (иногда при нагревании) добавляли по каплям 20%-ный водный раствор едкого натра. После добавления нескольких капель раствор становился мутным и его оставляли на 15—20 часов при комнатной температуре. Выпавший осадок затем отфильтровывали, промывали холодным этиловым спиртом и кристаллизовали из ацетона или спирта до постоянных температур плавления.

Чтобы подтвердить количественный состав, полученные кетоны подвергали анализу на азот. Характеристические данные синтезированных веществ приведены в табл. 1.

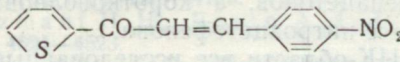
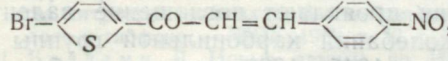
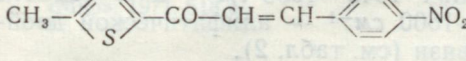
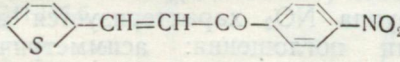
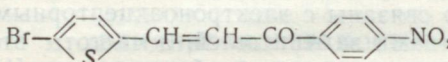
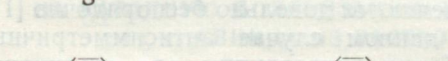
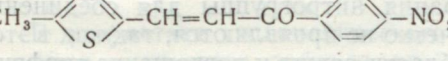
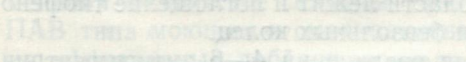
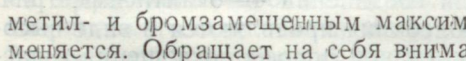
Таблица 1

Формула кетона	Выход, %	$T_{пл}$	Анализ на азот	
			Вычислено	Найдено
$CH_3-\text{C}_4H_3S-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6H_4-\text{NO}_2$	88	190	5,13	5,05 5,14
$CH_3-\text{C}_4H_3S-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6H_4-\text{NO}_2$	50	208—209	5,13	5,25 5,15
$Br-\text{C}_4H_3S-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6H_4-\text{NO}_2$	68	152—153	4,14	4,12 4,12
$Br-\text{C}_4H_3S-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6H_4-\text{NO}_2$	61	198	4,14	4,13 4,06

Продолжая изучение электронных спектров поглощения тиофеновых аналогов халкона [1, 6], мы измерили их спектры для диоксановых растворов (табл. 2).

Спектр соединений 1—3 состоит из одной полосы поглощения, как это видно на приведенном в качестве примера рисунке для соединения 1. При переходе от нитропроизводного к его

Таблица 2

Формула кетона	$\lambda_{\text{макс}}/\lg \varepsilon$	$\nu, \text{см}^{-1}, \text{KBr}$	
		CO	C=C
	317/4,32	1650	1590
	317/4,33	1647	1585
	312/4,27	1648	1590
	275/4,20	1653	1590
	357/4,23		
	275/4,20	1656	1582
	365/4,19		
	275/4,00	1685	1595
	355/4,34		

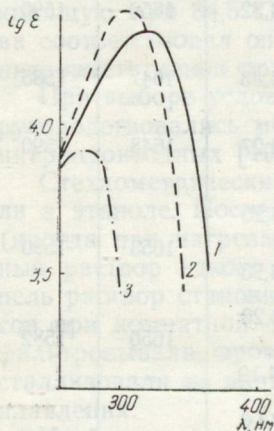
метил- и бромзамещенным максимум этой полосы почти не изменяется. Обращает на себя внимание неправильная форма наблюдаемой полосы. Используя графический метод разложения, мы выделили скрытую полосу поглощения. Ее максимум изменяется от вводимых заместителей и лежит в пределах 265—285 нм.

Так как молекулы исследованных соединений состоят из двух хромофорных систем, каждая из которых включает карбонильную группу, интересно было, с целью отнесения полос поглощения исследуемых соединений, сравнить их кривые с кривыми поглощения нитробензальацетона и замещенных ацетотие-нона.

Как видно на рисунке, кривая нитробензальацетона имеет в среднем ультрафиолете одну полосу поглощения с максимумом при 302 нм, что соответствует длинноволновой полосе исследуемых соединений. Тиофен, сопряженный с карбонильной группой, поглощает при 280 нм, что соответствует области, в которой лежит выделенная нами полоса поглощения. В отличие от спектров рассмотренных соединений спектр соединений 4—6 состоит из двух полос поглощения. Как видно из табл. 2, максимум длинноволновой полосы для этих соединений при переходе от незамещенного в тиофеновом кольце к его метил- и бромпроизводным изменяется в связи с замещением в тие-

нилиденацетоновой структуре. Максимум же коротковолновой полосы не изменяется от вводимых заместителей, так как он принадлежит одному и тому же фрагменту.

Следовательно, длинноволновая полоса соединений 4—6 может быть отнесена к полосе поглощения соответствующих тиенилиденацетонов, а коротковолновая — к полосе нитроацетофенона.



Спектры поглощения в диоксане:

1 — 1-(2-тиенил)-3-(4-нитрофенил)-пропенон-1; 2 — 4-нитробензальацетон; 3 — 2-ацетотиенон.

В ИК-области все исследованные соединения проявляют поглощение валентных колебаний карбонильной группы в пределах $1645\text{—}1685\text{ см}^{-1}$, а в области $1580\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ — алифатической двойной связи (см. табл. 2).

Группа NO_2 характеризуется двумя типами поглощения: асимметричными и симметричными, первые из которых прямо связаны с электроноакцепторными свойствами заместителей, а частоты вторых меняются довольно беспорядочно [11].

В данном случае антисимметричные колебания нитрогруппы для соединений 1—3 четко не проявляются, так как в этой же области лежит и поглощение тиофенового и бензольных колец.

Для соединений 4—6 антисимметричные колебания проявляются в виде высокоинтенсивной полосы поглощения с частотой, довольно постоянной: $1525\text{—}1530\text{ см}^{-1}$.

Что касается симметричных колебаний нитрогруппы, то для соединений 1—3 они проявляются в области 1320 см^{-1} , а в случае соединений 4—6 они проявляются в виде дублета при 1321 см^{-1} и 1345 см^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврушин В. Ф., Цукерман С. В., Никитченко В. М. Спектры поглощения тиофеновых аналогов халкона и их аналогов. — ЖОХ, 1962, т. 32, с. 2677—2684.
2. Цукерман С. В., Никитченко В. М., Лаврушин В. Ф. Спектры и галохромия мононитропроизводных тиофеновых аналогов халкона и дибензальацетона. — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 1255—1260.
3. Цукерман С. В., Артеменко А. И., Лаврушин В. Ф. Спектры поглощения и галохромия мононитропроизводных фурановых аналогов халкона и их винилогов. — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 3528—3534.
4. Цукерман С. В., Гинце И. К., Лаврушин В. Ф. Спектры и галохромия α,β -ненасыщенных кетонов, содержащих ядра фурана и тиофена. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 2317—2321.
5. Цукерман С. В., Кутуля Л. А., Лаврушин В. Ф. Спектры и галохромия дибензилиденциклоалканонов и их тиофеновых и фурановых аналогов. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 3597—3605.

6. Цукерман С. В., Никитченко В. М., Розум Ю. С., Лаврушин В. Ф. Инфракрасные спектры тиофеновых аналогов халкона и их винилогов. — ХГС, 1967, вып. 3, с. 452—458.
7. Weston A. W., Michaels R. I. J. Am. Chem. Soc. 1950, vol. 72, p. 1422—1425.
8. Fournari P., Guillard R., Person M. Bull. Soc. Chim. France, 1967, № 11, p. 4115—4120.
9. Szmanit H. H., Basso A. I. J. Am. Chem. Soc. 1951, vol. 73, p. 4521—4523.
10. Цукерман С. В., Никитченко В. М., Лаврушин В. Ф. Синтез нитропроизводных α , β -ненасыщенных кетонов, содержащих ядра бензола и тиофена. — ЖОХ, 1962, т. 32, с. 2324—2330.
11. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., «Мир», 1971. 318 с.

УДК 541.135.6.

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,
Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук,
С. И. ЕГОРОВА

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КАТОДНУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СВИНЦА ИЗ РАСТВОРОВ НИТРАТА

В результате систематического изучения возможности применения в качестве добавок при электроосаждении металлов ПАВ типа моющих и смачивающих средств были найдены весьма эффективные добавки, позволяющие получать плотные мелкокристаллические осадки свинца из растворов нитрата [1—3]. Этими исследованиями были созданы предпосылки для разрешения вопроса о возможности применения азотнокислой соли в качестве электролита для электроосаждения металлов, в частности, свинца.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения влияния анионных ПАВ на кинетику электродного процесса при электроосаждении свинца из азотнокислого электролита методом снятия поляризационных кривых.

Поляризационные кривые снимались в гальваностатическом режиме двумя методами: прямым компенсационным и методом быстрого снятия с автоматической записью на ПДС-021. В первом случае i - φ -кривые снимались в растворах 0,2 н. $Pb(NO_3)_2 + 0,3$ н. HNO_3 , содержащих различные ПАВ при разных температурах. Электролизером служил цилиндрический сосуд с вольтовой рубашкой емкостью 150 мл, температура в котором поддерживалась термостатом ТС-15 с точностью $\pm 0,2^\circ C$. Электродами служили свинцовые диски с рабочей поверхностью 1 см², изготовленные из свинца марки С-0. Электрод сравнения каломельный. Нитрат свинца и азотная кислота, используемые для приготовления растворов, были обычно марки «ХЧ» или «ЧДА». В некоторых случаях $Pb(NO_3)_2$ дополнительно очищался путем перекристаллизации.

Свинец из азотнокислого электролита выделяется в виде рыхлого крупнокристаллического осадка, поэтому на точности результатов поляризационных измерений компенсационным методом сказывается резкое увеличение истинной поверхности.

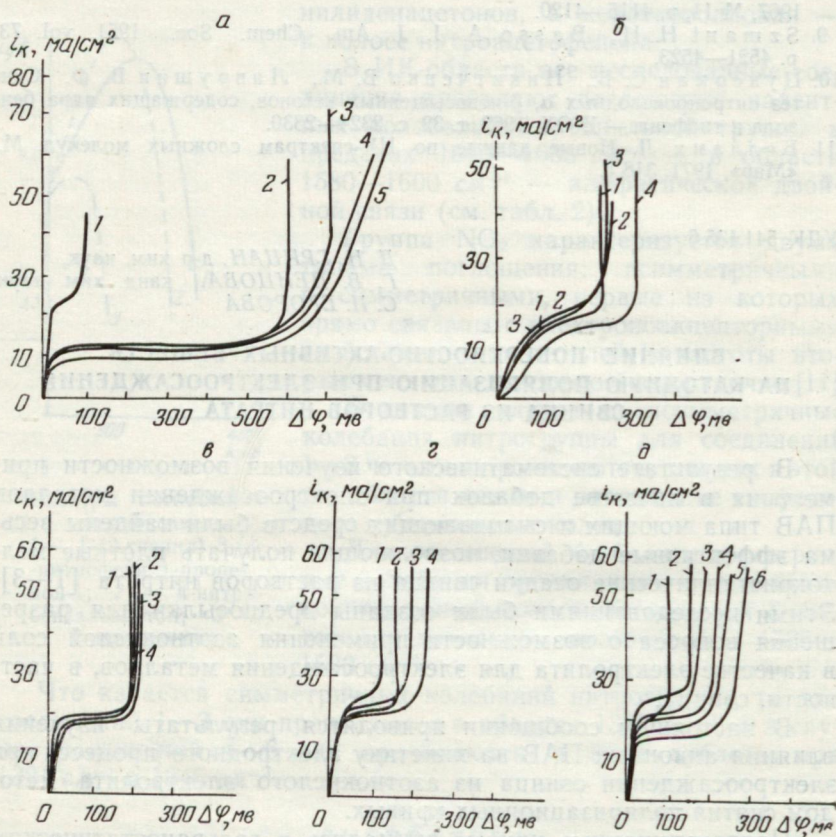


Рис. 1. Зависимость $i_{\text{пред}}$ и $\Delta\varphi$ от природы и концентрации ПАВ:
 а—1—без добавки; 2—0,1%; 3—0,5%; 4—2,0%; 5—5,0% смачивателя ДБ;
 б—0,2%; 2—0,5%; 3—1,0%; 4—10% контакта Петрова; в—1—0,025 н.;
 2—0,05 н.; 3—0,10 н.; 4—0,20 н. смачивателя НБ; г—1—без добавки; 2—
 0,1%; 3—0,25%; 4—5%; 5—10%; 6—25% диспергатора НФ. д—1—
 без добавки; 2—0,1%; 3—0,2%; 4—1% β -нафталисульфоната натрия.

Это увеличение в процессе измерений не дает возможности судить о действительной величине сдвига потенциала и не позволяет достигнуть области предельного тока. Несмотря на указанные недостатки, по характеру поляризационных кривых, полученных компенсационным методом, все же можно судить о зависимости сдвига потенциала катода от концентрации и природы исследованных ПАВ, а также от температуры.

Для получения поляризационных кривых мы применили также метод быстрого снятия с автоматической записью кривой с помощью двухкоординатного самопишущего потенциометра ПДС-0,21. В качестве источника питания использовали прибор,

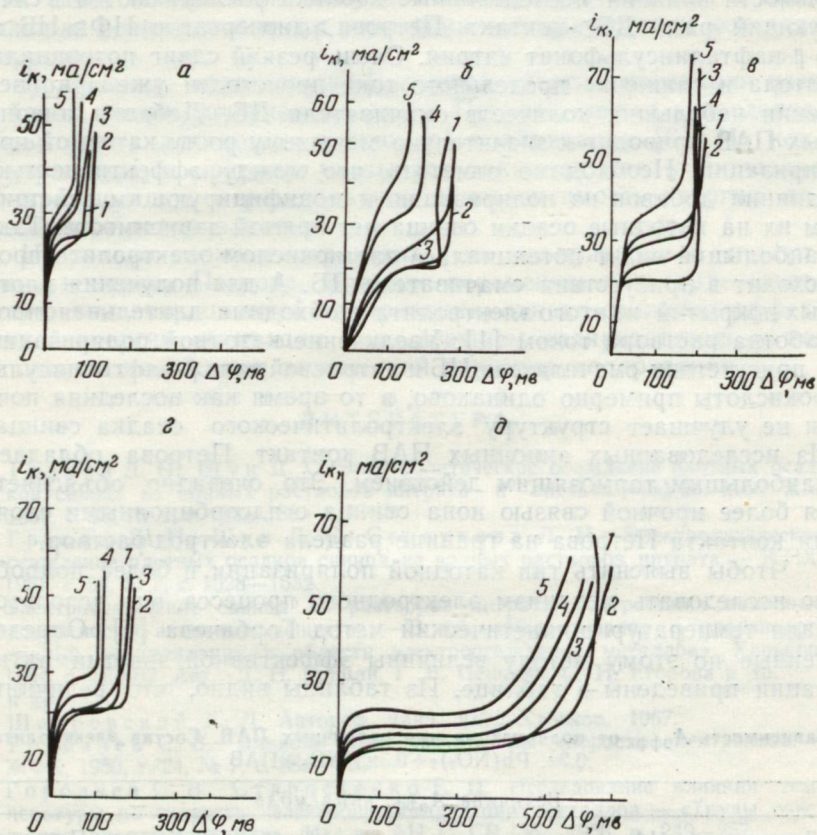


Рис. 2. Зависимость $i_{\text{пред}}$ и $\Delta\phi$ от природы ПАВ и температуры:
 а — без добавки; б — 5% контакта Петрова; в — 0,05 н смачивателя НБ; г — 0,05% диспергатора НФ; д — 0,2% смачивателя ДБ.
 1 — 20°; 2 — 25°; 3 — 30°; 4 — 35°; 5 — 40° С.

представляющий комбинированную схему автоматического регулирования и позволяющий работать в режиме гальваностата [4]. В этом режиме работы прибор обеспечивает плавную регулировку тока в пределах 0—300 ма на эквивалентной нагрузке 1 ком при коэффициенте стабилизации более $2 \cdot 10^3$. Результаты приведены на рис. 1, 2.

Характер поляризационных кривых показывает, что катодный процесс протекает с небольшим перенапряжением (рис. 1, а,

кривая 1). Все исследованные добавки повышают катодную поляризацию и снижают предельный ток. Как видно из приведенных результатов, степень торможения процесса зависит от природы добавки, ее концентрации и температуры. По эффективности влияния исследованные добавки располагаются в следующий ряд: ДБ > контакт Петрова > диспергатор НФ > НБ > β -нафталинсульфонат натрия. Очень резкий сдвиг потенциала катода и снижение предельного тока происходит уже при введении небольших количеств смачивателя ДБ. Добавки анионных ПАВ приводят к значительно меньшему росту катодной поляризации. Необходимо отметить, что между эффективностью влияния добавок на поляризацию и модифицирующим действием их на катодные осадки свинца нет прямой зависимости. Так, наибольший сдвиг потенциала в азотнокислом электролите происходит в присутствии смачивателя ДБ. А для получения плотных покрытий из этого электролита необходима длительная проработка раствора током [1]. Увеличение катодной поляризации в присутствии смачивателя НБ и натриевой соли β -нафталинсульфокислоты примерно одинаково, в то время как последняя почти не улучшает структуру электролитического осадка свинца. Из исследованных анионных ПАВ контакт Петрова обладает наибольшим тормозящим действием. Это, очевидно, объясняется более прочной связью иона свинца с адсорбционными слоями контакта Петрова на границе раздела электрод/раствор.

Чтобы выяснить тип катодной поляризации и более подробно исследовать механизм электродного процесса, мы использовали температурно-кинетический метод Горбачева [5]. Определенные по этому методу величины эффективной энергии активации приведены в таблице. Из таблицы видно, что величины

Зависимость $A_{эфф.}$ от поляризации для различных ПАВ. Состав электролита: 0,2н. $Pb(NO_3)_2 + 0,3н. HNO_3 + ПАВ$

Величина $A_{эфф.}$, ккал/моль														
Диспергатор НФ, %				ДБ, %				НБ, н.			Контакт Петрова, %			
$\Delta\varphi$, мВ	0,25	0,5	5,0	25,0	0,2	0,5	1,0	0,05	0,10	0,20	0,20	0,50	1,0	5,0
20	3,6	2,9	2,2	3,6	5,4	6,3	5,8	4,1	5,4	5,6	11,8	14,7	9,5	12,4
30	3,2	2,5	2,6	4,5	5,8	6,2	5,4	4,1	3,6	5,6	9,6	9,3	10,7	11,6
50	2,1	3,4	3,5	4,0	5,6	6,1	6,0	—	4,4	6,0	10,6	13,9	11,4	11,6
60	2,1	2,9	2,4	4,2	—	—	—	4,5	—	5,7	—	—	—	—
75	2,1	2,8	2,4	4,2	5,3	5,8	5,7	5,0	4,9	5,8	8,9	13,2	9,0	10,5
90	2,8	3,1	2,8	4,2	—	—	—	5,2	5,2	5,6	—	—	—	—
100	2,6	3,3	2,6	4,1	—	—	—	4,8	4,2	5,6	8,6	10,5	11,4	6,7
125	2,9	3,1	3,5	2,8	—	—	—	5,4	5,2	5,9	9,6	10,1	11,8	6,1
150	2,4	3,9	—	2,6	5,7	5,7	5,3	6,0	6,5	6,6	8,9	10,3	11,6	7,3
300	—	—	—	—	5,4	6,4	5,4	—	—	—	—	—	—	—
400	—	—	—	—	5,4	6,7	7,1	—	—	—	—	—	—	—

энергии активации процесса электроосаждения свинца в присутствии исследованных ПАВ дают следующий ряд: контакт Петрова > ДБ > НБ > диспергатор НФ. Сравнение этого ряда с величинами катодной поляризации показывает, что наибольший сдвиг поляризации получается в присутствии ДБ, а наибольшая величина энергии активации — в присутствии контакта Петрова.

Полученные величины эффективной энергии активации всех добавок, за исключением контакта Петрова, лежат в пределах, характерных для концентрационной поляризации [6]. На концентрационную природу указывает также резкое уменьшение поляризации при перемешивании и независимость энергии активации от поляризации.

Несколько сложнее определить тип поляризации в присутствии контакта Петрова. Влияние перемешивания свидетельствует о концентрационной поляризации, однако снижение эффективной энергии активации с увеличением поляризации и ее величина подтверждают химический характер поляризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грицан Д. Н., Шун Д. С. Электролитическое осаждение плотных осадков свинца из водных растворов нитрата и ацетата. — «Укр. хим. ж.», 1959, т. 25, № 2, с. 183—188.
2. Грицан Д. Н., Шун Д. С., Серпухова Л. Н. Электролитическое осаждение плотных осадков свинца из водных растворов нитрата. — ЖПХ, 1961, т. 34, № 7, с. 1528—1532.
3. Электроосаждение свинца из растворов нитрата, содержащих анионные поверхностно-активные вещества. — В сб. «Исследования и производственные рекомендации в области электроосаждения металлов». Харьков, 1964, с. 52—62. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, С. И. Егорова и др.
4. Шатровский Г. Л. Автореф. канд. дис., Харьков, 1967.
5. Горбачев С. В. Влияние температуры на скорость электролиза. — ЖФХ, 1950, т. 24, № 7, с. 888—896.
6. Горбачев С. В., Старостенко Е. П. Исследование влияния температуры на скорость электрокристаллизации металлов. — «Труды совещания по электрохимии». Изд-во АН СССР, М., 1953, с. 249—257.

УДК 541.64

Л. А. ЛОМАКО, канд. хим. наук
В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук,
ФАДИЛ АБДУЛЬ РАХМАН

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИГИДРАЗИДА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Ранее было показано [1, 2], что у растворов полигидразида метакриловой кислоты наблюдается увеличение приведенной вязкости при разбавлении (рис. 1, кривая 1). Это характерно для типичных полиэлектролитов.

В данной работе продолжены исследования вискозиметрических свойств указанного полиэлектrolита. Использована обычная методика определения удельной и приведенной вязкости растворов с помощью видоизмененного вискозиметра Уббелюде [3].

Тесная взаимосвязь вязкости раствора с формой макромолекулы хорошо видна на рис. 1. В присутствии сильного электролита (0,1 н и 1 н растворы хлористого натрия) для зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора хлористого натрия наблюдается общее понижение вязкости раствора. Таким образом, рост концентрации противоионов, создаваемых низкомолекулярным электролитом, приводит к сворачиванию макромоле-

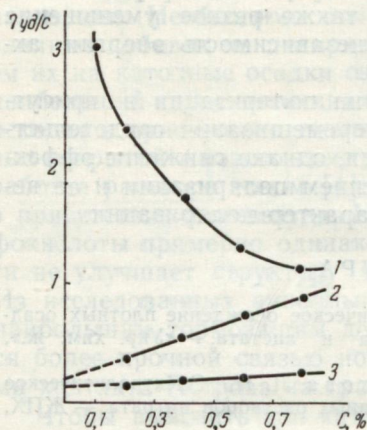


Рис. 1. Кривые зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера (1); в присутствии 0,1 н раствора NaCl (2); в присутствии 1 н раствора NaCl (3).

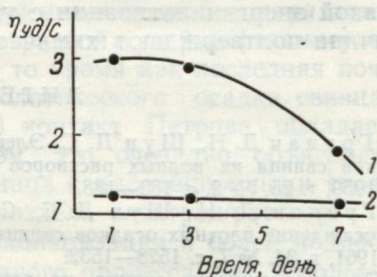


Рис. 2. Кривые зависимости приведенной вязкости от времени для полимерных растворов с концентрацией 0,1% (1), с концентрацией 0,8% (2).

кулярных цепей в клубок, что связано с подавлением диссоциации полимерного электролита — полигидразида метакриловой кислоты.

На вязкость водных растворов полимеров сильно влияет фактор времени. На рис. 2 показана зависимость приведенной вязкости от времени (в днях). Для сравнения выбраны две концентрации полимерного объекта — 0,1 и 0,8%. Обе кривые свидетельствуют о понижении вязкости во времени. Однако этот процесс более значительно проявляется на кривой 1, соответствующей раствору полимера с концентрацией 0,1%. По-видимому, это связано с изменением конформации макромолекул во времени, т. е. с их скручиванием.

Представляет интерес изучить вязкость водных растворов полигидразида метакриловой кислоты в присутствии ионов металлов, склонных к комплексообразованию.

Ранее было установлено, что при взаимодействии водного раствора полигидразида метакриловой кислоты с растворами солей металлов образуются труднорастворимые осадки [4] и лишь при определенном соотношении в растворах полимерного компонента и солей металлов возможно образование растворимых соединений.

В настоящей работе изучено влияние солей цинка, никеля и кобальта на вязкость водных растворов полигидразида метакриловой кислоты пяти концентраций (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8%) при таких концентрациях солей, чтобы число прунд-молей полимерного компонента было приблизительно в 20—30 раз меньше концентрации ионов металлов. Результаты расчета удельных вязкостей приведены на рис. 3, а, из которого видно, что при

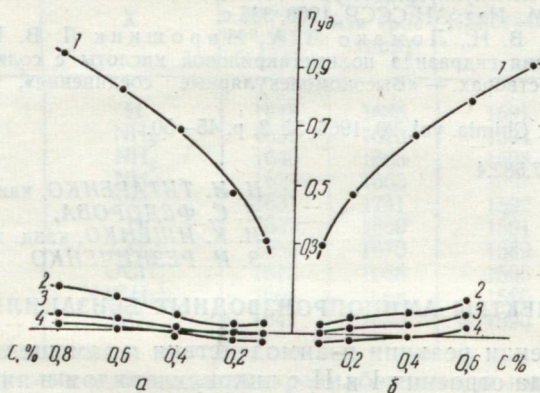


Рис. 3. Кривые зависимости удельной вязкости от концентрации полигидразида метакриловой кислоты (1);

а — для смеси полимер — ион никеля (2); для смеси полимер — ион кобальта (3); для смеси полимер — ион цинка (4); б — в случае трехкратного избытка ионов цинка (2), в случае 15-кратного избытка ионов цинка (3), в случае 30-кратного избытка ионов цинка (4).

взаимодействии растворов полигидразида метакриловой кислоты с ионами цинка, кобальта и никеля наблюдается резкое падение вязкости. Например, при добавлении 0,1 мл 0,07н раствора $ZnSO_4$ к 10 мл 0,1% полимера (что соответствует трехкратному избытку ионов цинка) удельная вязкость уменьшилась почти в 10 раз (рис. 3, б, кривая 2). Как видно из рис. 3, б, при увеличении концентрации ионов цинка удельная вязкость продолжает уменьшаться.

Такое изменение вязкости происходит вследствие комплексобразования ионов металлов с гидразидными группировками исследуемого полимера. Комплексообразование должно снижать

число свободных ионизированных гидразидных группировок, что приводит к заklубливаюию макроионов полигидразида метакриловой кислоты.

Аналогичную картину наблюдали авторы [5] при изучении взаимодействия поливиниламина с ионами металлов.

ЛИТЕРАТУРА

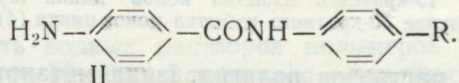
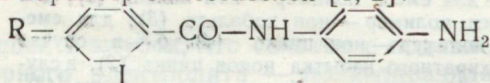
1. Толмачев В. Н., Ломако Л. А., Гурская Л. А. Исследование комплексных соединений, образуемых гидразидом полиметакриловой кислоты с ионами некоторых металлов. — «Высокомолекулярные соединения», т. 5, 1963, с. 512—518.
2. Ломако Л. А. Исследование взаимодействия органических высокомолекулярных соединений, содержащих комплексующие группировки, с солями некоторых металлов. Автореф. канд. дис., Харьков, 1971, 24 с.
3. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., Изд. АН СССР, 1963, 335 с.
4. Толмачев В. Н., Ломако Л. А., Мирошник Л. В. Исследование взаимодействия гидразида полиметакриловой кислоты с солями металлов в водных растворах. — «Высокомолекулярные соединения», т. Б 10, 1963, с. 905—907.
5. Teyssie P. *Chimia*. vol. 20, 1966, № 2, p. 45—50.

УДК 548.75 : 547.582.4

Н. И. ТИТАРЕНКО, канд. хим. наук,
Л. С. ФЕДОРОВА,
И. К. ИЩЕНКО, канд. хим. наук,
З. И. РЕЗНИЧЕНКО

ИК-СПЕКТРЫ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАНИЛИДА

При изучении реакции взаимодействия *n*-замещенных *n*-аминобензанилида строения I и II с пикрилхлоридом в нитробензоле было показано, что амидное мостиковое звено, включенное между ароматическими кольцами, различным образом вступает в сопряжение с ним, причем определяющую роль здесь играет электронный характер заместителей [1, 2]:



Чтобы выяснить характер взаимодействия заместителей через систему бензанилида, мы измерили ИК-спектры ряда замещенных *n*-аминобензанилида I, II, используя спектрофотометр ИКС-14А, в растворах четыреххлористого углерода, а также в таблетках с KBr, по известному методу [3].

Известно, что амидная группа вследствие взаимного влияния различных колебаний представляет собой единую и сложную систему, характерные полосы которой отнесены к важнейшим видам колебаний. В табл. 1 и 2 представлены результаты измерений ИК-спектров исследуемых амидов.

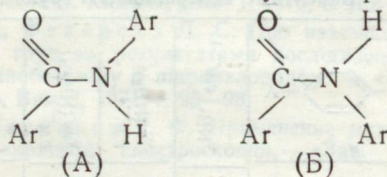
Полосы отнесены к соответствующим типам колебаний на основании литературных источников с учетом характера реакций полос на изменение агрегатного состояния и разведения [4]. Как видно из табл. 1 и 2, поглощение в исследуемых областях спектра является отражением процессов, происходящих внутри молекул под влиянием природы введенных заместителей и между отдельными молекулами.

Таблица 1

Валентные колебания связи амид I, II, III

$Y-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$		$\nu_{\text{C=O}}$ (амид I), см^{-1}		$\delta_{\text{N-H}}$ (амид II), см^{-1}	$\nu_{\text{C-N}}$ (амид III), см^{-1}
Y	X	Ассоции- рован- ная (кри- сталлы)	Свобод- ная (рас- твор)	Кристаллы	Кристаллы
H	H	1648	1685	1591	1259
H	NH ₂	1631	1673	1594	1256
CH ₃ O	NH ₂	1640	1668	1598	1263; 1237
N(CH ₃) ₂	NH ₂	1620	1665	1597	1291
NO ₂	NH ₂	1631	1741	1592	1261
H ₂ N	H	1632	1669	1591	1256
H ₂ N	CH ₃	1606	1670	1589	1259
H ₂ N	OCH ₃	1613	1668	1596	1268; 1234
H ₂ N	N(CH ₃) ₂	1605	1668	1586	1261
H ₂ N	NO ₂	1649	1680	1590	1304; 1240

Исследуемые *n*-замещенные фенилбензамиды имеют формулу, в которой мостиковое звено, по общему признанию, находится в плоскости и имеет транс-(А) и цис-(Б) расположение, причем трансконформация в большинстве случаев преобладает:



С помощью частот валентных колебаний карбонильной группы, которая составляет значение полосы амид I в данном случае, можно в известной мере охарактеризовать полярность групп C=O в ряду однотипных соединений. Из табл. 1 следует, что электронодонорные заместители вызывают уменьшение $\nu_{\text{C=O}}$ независимо от того, в анилиновой или бензоильной части молекулы находится введенный заместитель. В аминах серии *n*-замещенных N-фенил-*n*-аминобензамидов (соединения 7—10) вследствие сильного сопряжения C=O с первичной аминогруппой в том же кольце влияние заместителей, введенных в другое бензольное кольцо, сказывается незначительно. Введение двух электро-

нодонорных заместителей вызывает наибольшее падение частоты карбонильной группы, что является свидетельством уменьшения ее полярности.

При введении в качестве заместителя в *п*-положение нитрогруппы значение $\nu_{C=O}$ увеличивается независимо от того, в какое бензольное кольцо эта группа введена. В случае соединения 5, представляющего типичную «контраполяризованную систему», по В. А. Измаильскому [5, 6], частота увеличивается более значительно, что является следствием поляризации карбонильной группы.

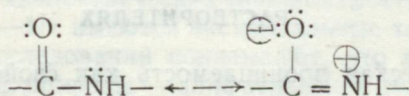
Полоса амид III, которая приписывается валентному колебанию C—N связи амидной группы, оказалась чувствительной к введению заместителей в *п*-положения молекулы бензанилида. Введение электронодонорных групп повышает частоту полосы амид III, и наибольшая двоевязанность группы C—N в звене CONH наблюдается при наличии двух донорных групп в молекуле бензанилида. Если сравнить значение частот полосы амид III в соединениях 4 и 9, то видно, что введение более сильного донора электронов в бензоильную часть молекулы анилида вызывает более значительное повышение частоты полосы амид III. По-видимому, снижение электронного пробела на углеродном атоме карбонильной группы приводит к уменьшению полярности этой группы. В этом случае свободная пара электронов в большей степени может использоваться для сопряжения с группой C=O и арилом, что и приводит к появлению двоевязанности C—N.

Для колебаний NH связи известны величины в области 3400 см^{-1} . В табл. 2 приведены значения частот NH колебаний для изученных анилидов.

Таблица 2
Валентные колебания NH-группы

$Y-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-X$		$\nu_{NH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_s(NH_2), \text{см}^{-1}$	$\nu_{as}(NH_2), \text{см}^{-1}$	$\nu_{NH}, \text{см}^{-1}$
Y	X	Рас- твор	Рас- твор	Рас- твор	Кристаллическое состояние
H	H	3430	—	—	3327
H	NH ₂	3375	3322	3429	3302, 3279, 3253
CH ₃ O	NH ₂	3378	3326	3438	3441, 3384, 3327
N(CH ₃) ₂	NH ₂	3378	3338	3436	3435, 3391, 3327
NO ₂	NH ₂	3404	3376	3450	3401, 3312, 3219
H ₂ N	H	3438	3392	3476	3463, 3378, 3336, 3276
H ₂ N	CH ₃	3438	3392	3480	3447, 3342, 3264
H ₂ N	OCH ₃	3437	3392	3472	3447, 3355, 3270
H ₂ N	N(CH ₃) ₂	3433	3392	3476	3428, 3328, 3204
H ₂ N	NO ₂	—	—	—	3451, 3384, 3362, 3339

Полосы, обнаруженные в таблетках с KBr, отличаются от полос NH колебаний для амидов в растворе CCl₄ в сторону меньших значений частоты ν_{NH} , что можно объяснить ассоциацией молекул с участием полярных граничных форм во внутренней структуре амидов



Как видно из табл. 2, частота ν_{NH} амидная находится в прямой связи с электронной природой введенных в *n*-положение заместителей.

Таким образом, изучение ИК-спектров бензанилидов строения I и II позволяет сделать вывод о том, что в зависимости от электронной природы заместителей в *n*-положении ароматических ядер участие амидной группы в сопряжении может быть различным. Наиболее существенным оно будет при наличии электронодонорного заместителя в бензоильной части молекулы бензанилида. Эти выводы согласуются с выводами по изучению спектров поглощения родственных соединений, а также с данными по изучению кинетики реакции ацилирования этих аминов и участия амидного мостикового звена в передаче электронных влияний заместителей [1, 2, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок по данным исследования кинетики реакций аминопроизводных бензанилида с пикрилхлоридом. — «Вестник Харьковского университета. Химия», Вып. 1, 1970, с. 102—105.
2. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. Про взаємодію віддалених одна від одної атомних груп за результатами дослідження кінетики реакцій похідних феніл-*n*-амінобезаміду з пікрилхлоридом. — «Вісник Харківського університету. Хімія», Вип. 2, 1971, с. 95—98.
3. Болдин А. А., Васильев Р. Ф. Применение методики прессованных образцов в инфракрасной спектроскопии. — «Зав. лаб.», 1961, т. 27, с. 819—822.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, 590 с.
5. Измаильский В. А., Малыгина А. В. О спектрах некоторых производных 4-нитробензанилида, содержащих несколько электронодонорных хромофоров в одном ядре. — ЖОХ, 1959, т. 29, с. 2623—2630.
6. Измаильский В. А., Малыгина А. В. О цветности некоторых производных 4'-нитро-4-аминобензанилида, содержащих дополнительные метил- и метоксигруппы в анилидном ядре. — ЖОХ, 1959, т. 29, с. 3935—3943.
7. Reichel I., Bacaloglu R., Schmidt W. Revue Roumaine de Chimie, 1964, tome 9, p. 299—318.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Диэлектрическая проницаемость как свойство растворителя характеризует молекулярную структуру (Дебай), учитывает межмолекулярные взаимодействия (Кирквуд) и др. [1] и несомненно является важной для понимания процессов, протекающих в ионных растворах.

В настоящей работе изучается влияние диэлектрической проницаемости на свойства растворов электролитов. Сопоставлены свойства растворов перхлоратов щелочных металлов в изодиэлектрических растворителях различной химической природы: в нормальных алифатических спиртах и в смесях ацетон—хлороформ. Значения предельных эквивалентных электропроводностей λ_0 и констант диссоциации pK , рассчитанные на основании экспериментальных данных по методу Шидловского, приведены в таблице.

Значения λ_0 и pK растворов электролитов

Спирт	ϵ	LiClO ₄		NaClO ₄	
		λ_0	pK	λ_0	pK
Метилловый	32,6	105,3	1,12	116,2	1,27
Этиловый	24,3	48,6	1,71	52,0	2,00
Пропиловый	20,1	25,8	2,38	26,0	2,52
Бутиловый	17,1	17,9	2,74	17,9	2,89
Амиловый	13,9	15,1	3,36	12,7	3,67
Гексиловый	12,5	11,3	3,87	9,5	4,14
Гептиловый	11,2	9,1	4,31	7,7	4,63
Октиловый	9,8	6,6	4,62	5,3	4,96
Нониловый	8,6	5,0	5,16	3,8	5,51
Дециловый	7,7	3,6	5,33	—	—

Для выяснения влияния диэлектрической проницаемости ϵ на свойства электролитов построены зависимости pK и $\lg \lambda_0 \eta_0$ от $1/\epsilon$. С уменьшением диэлектрической проницаемости сила электролитов падает. Обнаружено, что в ряду алифатических спиртов и в смесях ацетон—хлороформ зависимость $pK-1/\epsilon$ нелинейна, причем отклонение от линейности наблюдается в обоих случаях в области $\epsilon \approx 12-14$. При первых добавках хлороформа к ацетону на зависимости pK от $1/\epsilon$ наблюдаются некоторые «возмущения» — падения pK и остановки (см. таблицу). Это,

вероятно, связано с ассоциативно-диссоциативными изменениями ацетона при небольшом содержании хлороформа.

Произведение $\lambda_0\eta_0$ для исследованных растворов не постоянно. Представляет интерес тот факт, что изменение произведения $\lambda_0\eta_0$ от $1/\varepsilon$ аналогично и в спиртах и в смесях ацетон—хлороформ. В области диэлектрических проницаемостей 12—14 на зависимости $\lg \lambda_0\eta_0$ — $1/\varepsilon$ имеются экстремальные точки.

Результаты исследований показывают, что в растворителях одной химической природы — алифатических спиртах наблюдается обращение ряда предельной эквивалентной электропроводности, что связывается с изменением сольватационной способности при переходе от низших спиртов к высшим. В смесях ацетон—хлороформ в широком интервале диэлектрических проницаемостей инверсии ряда электропроводности не обнаружено.

Результаты, полученные в нашей лаборатории ранее [2, 3, 4], и наши данные позволяют заключить, что область диэлектрических проницаемостей 12—14 характерна не только для гидроксилсодержащих и их смесей с неполярными растворителями, но и для смесей на основе растворителей другой химической природы. Интересно, что интервал $\varepsilon \approx 12$ —14 отмечается также

в спиртах и в смесях ацетон-хлороформ

Ацетон—хлороформ						
ε	LiClO_4		NaClO_4		KClO_4	
	λ_0	pK	λ_0	pK	λ_0	pK
20,7	192,7	2,22	206,6	2,32	200,0	2,55
19,5	175,1	1,95	196,9	2,40	185,2	2,46
19,0	172,0	2,10	193,8	2,37	184,8	2,56
18,3	165,8	2,33	176,2	2,61	170,2	2,73
17,6	147,5	2,37	157,1	2,61	150,0	2,74
16,9	132,8	2,46	141,6	2,65	—	—
16,0	131,9	2,78	125,8	2,87	—	—
14,7	105,0	2,79	123,8	3,13	—	—
12,3	93,5	3,27	104,4	3,46	—	—
11,5	87,7	3,79	85,5	3,86	—	—
8,4	71,0	4,91	—	—	—	—

при исследовании кинетики реакций сольволиза, катализа и других процессов в различных растворителях [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Эме Ф. Диэлектрические измерения. М., «Химия», 1967, 223 с.
2. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. Обращение ряда электропроводности растворов солей в смесях метанола и деканола. — «Электрохимия», 1968, т. 4, с. 605—608.
3. Шкодин А. М., Подолянко В. А. Электрохимические свойства растворов электролитов в спиртах алифатического ряда. — «Вестник Харьковского университета. Химия», Вып. 1, 1970, с. 22—26.

4. Шкодин А. М., Вьюнник И. Н. Исследование термодинамических свойств растворов иодистого натрия в смесях этиловый спирт—гексан. Термодинамические характеристики сольватации иодистого натрия в смесях этилового спирта и гексана. «Вестник Харьковского университета. Химия». Вып. 1, 1970, с. 32—38.
5. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л., «Химия», 1967, 356 с.

УДК 541.17

В. Н. КОЛЕСНИКОВ, канд. хим. наук,
В. Н. БАУМЕР,
В. П. КОРНИЕНКО, канд. хим. наук

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ ТЕРМОЛИЗА В КРИСТАЛЛЕ ОКСАЛАТА СЕРЕБРА

В [1] было проведено изучение термолиза с помощью метода Лауэ. Методика, описанная в этой работе, позволяет получить дополнительную информацию о нарушениях структуры в кристалле соли при его термолизе.

В основу определения нарушений структуры кристалла при термическом разложении положена аналогия с нарушениями матрицы при распаде перенасыщенных твердых растворов. Эта аналогия заключается, главным образом, в том, что процессы распада и разложения проходят стадию образования двумерных областей нарушения структуры первоначальной матрицы, хотя предшествующие стадии имеют различный характер. Действительно, при старении образование зон Гинье—Престона и двумерных областей новой фазы осуществляется за счет диффузионных перемещений атомов, обусловленных стремлением системы к термодинамическому равновесию, а при термолизе прежде всего разрываются химические связи и образуются атомы и молекулы новых веществ. В обоих случаях элементарные акты являются структурочувствительными, т. е. зависят от дефектности кристаллической решетки матрицы и от ее анизотропии.

Вследствие этого можно предположить, что нарушения структуры и выделения новой фазы приобретают определенную ориентировку и форму.

По [2—4] рассеяние излучения кристаллами, содержащими включения новой фазы, сопровождается аномалиями, сосредоточенными около узлов обратной решетки матрицы и выделений. На начальной стадии разложения, когда новой фазы еще мало, легче проследить за нарушениями структуры матрицы, изучая окрестности известного рефлекса рентгенограммы. При этом области аномального рассеяния, проявляющиеся на рентгенограмме, соответствуют пересечению стержней, отходящих от узла обратной решетки, сферой рассеяния.

Анализ аномального рассеяния удобно проводить с привлечением построения в обратной решетке, описанного в [3—5]

для случая прямоугольной системы координат. Объектом нашего исследования служил кристалл оксалата серебра ромбической модификации с параметрами $a=3,48 \text{ \AA}$, $b=6,22 \text{ \AA}$, $c=27,8 \text{ \AA}$, для которого можно использовать это описание.

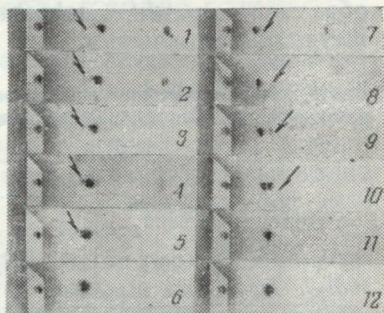
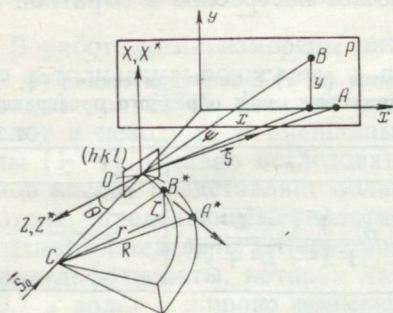


Рис. 1. Схема съемки рефлекса от плоскости (020): C — центр сферы рассеяния, P — пленка, O — начало координат, A , B — основной и аномальный рефлексы, A^* , B^* — соответствующие точки на сфере рассеяния.

Рис. 2. Серия рентгенограмм, полученных при различных поворотах кристалла оксалата серебра вдоль оси $[100]$ около $\Theta=6^\circ 30'$: 1 ($+2,5^\circ$), 2 ($+2^\circ$), 3 ($+1,5^\circ$), 4 ($+1^\circ$), 5 ($+0,5^\circ$), 6, 12 (0° — соответствует $\Theta=6^\circ 30'$), 7 ($-2,5^\circ$), 8 (-2°), 9 ($-1,5^\circ$), 10 (-1°), 11 ($-0,5^\circ$). Стрелкой отмечены аномальные рефлексы.

Схема съемки с построением в обратном пространстве точки B^* , соответствующей аномальному рефлексу B , приведена на рис. 1. Здесь x , y — координаты рефлекса B , являющегося аномальным и расположенного вблизи основного рефлекса A , который в нашем случае соответствовал рефлексу (020). $R=1/\lambda$ — радиус сферы рассеяния, D — расстояние кристалл—пленка P , r , ψ , ξ — цилиндрические координаты точек A^* , B^* , находящихся на сфере рассеяния, X , Y , Z , X^* , Y^* , Z^* — координатные оси прямой и обратной решеток. Соотношение между координатами представлено в таблице.

Съемка серии рентгенограмм при различных поворотах кристалла вдоль вертикальной оси $[100]$ дает возможность построить всю область аномального рассеяния возле одного узла (в данном случае это узел $[[020]]$). На рис. 2 приведена се-

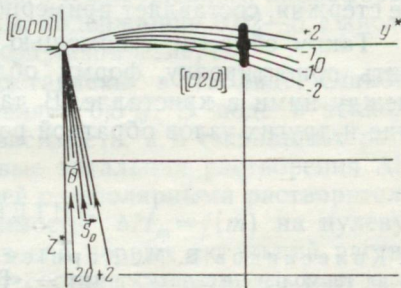


Рис. 3. Схема построения стержня аномального рассеяния возле узла обратной решетки по серии рентгенограмм, представленных на рис. 2.

рия рентгенограмм, снятых при последовательных поворотах кристалла оксалата серебра. Исследуемый кристалл перед съемкой был пропрет в течение двух часов при $t = 175^\circ \text{C}$. На рис. 2 стрелкой отмечены рефлексы аномального рассеяния, соответствующие пересечению сферой рассеяния стержня, отходящего от узла обратной решетки. Соответствующее построение в обратной решетке представлено на рис. 3.

Связь координат рефлекса рентгенограммы (x, y) с цилиндрическими (ψ, r, ζ) и прямоугольными (X^*, Y^*, Z^*) координатами точек обратного пространства.

Цилиндрические координаты	ψ	r	ζ
	$\arctg \frac{x}{D}$	$R \frac{\sqrt{x^2 + D^2}}{\sqrt{x^2 + D^2 + y^2}}$	$\sqrt{k^2 - r^2}$
Прямоугольные координаты обратного пространства, соответствующие установке кристалла	X^*	Y^*	Z^*
	ζ	$r \sin(\psi - \theta_\lambda) + R \sin \theta_\lambda$	$R \cos \theta_\lambda - r \sin(\psi - \theta_\lambda)$

Стержень ориентирован вдоль оси [100], и это означает, что двумерные области нарушений (области термоллиза) располагаются параллельно кристаллографической плоскости (100). Минимальное расстояние между областями, определенное по длине стержня, составляет примерно 70 \AA .

Таким образом, с помощью данной методики можно установить ориентировку, форму областей термоллиза и расстояние между ними в кристалле. В дальнейшем предполагается изучение и других узлов обратной решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников В. М., Корниенко В. П., Рентгенографічне дослідження термолізу оксалату срібла. — «Вісн. Харківськ. ун-ту. Хімія», в. 2, 1971, с. 36—38.
2. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., «Наука», 1967, 336 с.
3. Елистратов А. М. Метод рентгеновского исследования структурных изменений в стареющих грубозернистых поликристаллических сплавах. — ДАН СССР, т. 69, № 3, 1949, с. 337—340.
4. Елистратов А. М. О рассеянии рентгеновских лучей кристаллом стареющего сплава. — ДАН СССР, т. 87, № 4, 1952, с. 581—584.
5. Geisler A. H., Hill J. K. Analyses and Interpretation of X-ray Diffraction Effects in Patterns of Aged Alloys. Acta Crystallogr., 1948, vol. 1, № 5, p. 238—252.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ *n*-ТОЛУОЛ-СУЛЬФОКИСЛОТЫ В СМЕСЯХ ЭТАНОЛА С ВОДОЙ ПРИ 25° С

В работе нами измерены интегральные энтальпии растворения *n*-толуолсульфокислоты в воде, этаноле и смесях этанола с водой при 25° С. Данные о термохимических исследованиях кислот в неводных и смешанных растворителях очень ограничены [1—4]. Однако исследование термодинамики сольватации ионов кислот представляет большой интерес ввиду особой роли протона, определяющего кислотность растворов.

Нами определены интегральные энтальпии растворения *n*-толуолсульфокислоты, которая является сильной кислотой ($pK = 0,7$ в воде) и широко применяется для приготовления буферных растворов в неводных растворителях [5], при получении пластмасс и красителей в качестве катализатора [6] и др. Кроме того, при диссоциации указанной кислоты образуется сложный несферический многоатомный анион.

Калориметрические измерения проводились в dilatометрическом микрокалориметре [7]. Точность измерения составляла 5%. Очистка спирта производилась по известной методике [8]. Очищенный этанол имел характеристики: $t_{кип} = 78,3^\circ$; $d = 0,7050 \text{ г/см}^3$; $\kappa = 1 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Смешанный растворитель готовился весовым методом из очищенного этанола и бидистиллята. *n*-Толуолсульфокислота перекристаллизовывалась из очищенного и высушенного хлороформа [6] и расфасовывалась в ампулы, содержащие 0,02—5 г кислоты. Ампулы заполнялись в суховоздушной камере.

Результаты измерений представлены в таблице. Ошибка измерений величин ΔH_m составляет 0,5%. В воде и этаноле $\Delta H_m = f(m)$ имеет линейную зависимость, а в смешанных растворителях она отсутствует. Первые энтальпии растворения ΔH_0 гидроксилсодержащих и их смесей с неполярными растворителями получены экстраполяцией зависимости $\Delta H_m = f(m)$ на нулевую концентрацию. Зависимость значений первых энтальпий растворения *n*-толуолсульфокислоты от состава смешанного растворителя имеет максимум эндотермичности в области 10 мол. % C_2H_5OH и минимум в области 75—85 мол. % C_2H_5OH .

Первая энтальпия растворения в воде по сравнению с этой же величиной в чистом этаноле более экзотермична. Для других электролитов наблюдается обратное, т. е. в спиртах ΔH_0 более экзотермичны. Тот факт, что для *n*-толуолсульфокислоты $\Delta H_{0H_2O} < \Delta H_{0C_2H_5OH}$, говорит о большей прочности связи в жидких гидратах ионов кислоты по сравнению с прочностью связи в жидких сольватах. Экстремальные значения первых энтальпий

Энтальпии растворения *n*-толуолсульфокислоты ΔH_m в смесях вода-этанол
при 25° С $\left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right)$

Мольность моль/1000 г растворителя	Содержание этанола, мол. %										
	0	5	10	20	30	50	74	87	94	99,3	100
0	-0,00	1,68	1,68	1,04	0	-2,03	-3,19	-2,89	-2,52	-0,91	1,98
0,02	0,00	1,70	2,35	1,80	0,56	-1,52	-2,91	-2,73	-2,30	-0,48	1,97
0,04	0,02	1,89	2,78	1,99	0,78	-1,14	-2,64	-2,57	-2,08	-0,05	1,96
0,06	0,03	1,97	3,00	2,00	0,92	-0,96	-2,39	-2,41	-1,90	0,34	1,95
0,08	0,05	1,99	3,06	2,01	0,96	-0,84	-2,14	-2,25	-1,76	0,43	1,94
0,10	0,06	1,99	3,10	2,02	0,97	-0,77	-2,00	-2,10	-1,64	0,54	1,93
0,15	0,10	2,01	3,11	2,03	0,99	-0,70	-1,83	-1,88	-1,44	0,73	1,90
0,20	0,13	2,02	3,11	2,04	1,00	-0,66	-1,77	-1,77	-1,28	0,85	1,87
0,25	0,16	2,03	3,11	2,05	1,02	-0,62	-1,70	-1,68	-1,18	0,97	1,84
0,30	0,19	2,04	3,12	2,06	1,04	-0,58	-1,63	-1,61	-1,12	1,05	1,81
0,35	0,22	2,05	3,12	2,07	1,06	-0,54	-1,56	-1,54	-1,06	1,14	1,78
0,40	0,25	2,06	3,12	2,08	1,08	-0,50	-1,49	-1,47	-1,00	1,24	1,75
0,45	0,28	2,07	3,13	2,09	1,10	-0,46	-1,42	-1,40	-0,94	1,33	1,72
0,50	0,31	2,08	3,15	2,10	1,12	-0,42	-1,35	-1,33	-0,88	1,42	1,69
0,55	0,34	2,09	3,14	2,11	1,14	-0,38	-1,28	-1,26	-0,82	1,51	1,66
0,60	0,37	2,10	3,14	2,12	1,16	-0,34	-1,21	-1,19	-0,76	1,60	1,63

растворения *n*-толуолсульфокислоты наблюдаются при тех же составах смешанного растворителя, что и для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мищенко К. П., Федоров М. К. О строении пикриновой кислоты в метиловом спирте. — «Ж. структ. хим.», 1962, т. 3, № 1, с. 18—28.
2. Таневска-Осинска С., Пекарски Г., Гроховски Р. Калориметрические исследования спиртовых растворов бензойной кислоты. — В кн.: Материалы Всесоюз. симпозиума по термодинамике растворов электролитов и неэлектролитов, Иваново, 1971, с. 127—131.
3. Ву Мао Ньен. Термодинамические исследования некоторых I-I валентных солей и серной кислоты в уксусной кислоте в интервале температур 18—35° С. Автореф. канд. дис. Харьков, 1972, 24 с.
4. Slansky M. C. The Heats of Solutions of Alkali Halides and of Hydrogen Chloride in Water-Methyl Alcohol solutions at 25° C. „J. Am. Chem. Soc.“, 1940, vol. 62, p. 2430—2436.
5. Осипенко Л. К., Александров В. В. Электропроводность некоторых электролитов в смесях этанол—бензол и этанол—бензол—вода. — В кн.: Тезисы докладов второй Всесоюз. науч.-техн. конферен. по аналитической химии неводных растворов. Харьков, 1968, с.32—33.
6. Perron R. Acide *p*-toluène sulfonique pur. „Bull. Soc. Chim. France“, 1952, № 11—12, p. 966—967.
7. Иванова Е. Ф., Фесенко В. Н. Термодинамическое исследование растворения бромистого калия в смесях вода—муравьиная кислота. — ЖФХ, 1969, т. 43, № 4, с. 1006—1008.
8. Органические растворители. М., изд-во иностр. лит., 1958, с. 518, Авт.: Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.
9. Крестов Г. А. Исследование взаимосвязи между термодинамическими характеристиками сольватации и строением растворителей. М., МХТИ, 1966, 36 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Александров В. В., Зудочкина А. И., Перфильев А. В. Исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси пропанол-2 (50%)—гексан(50%) методом ЭДС	3
Безпалый Б. Н. Стандартные буферные растворы для определения кислотности в 10 и 30%-ных смесях этиленгликоля с водой	5
Александров В. В., Безпалый Б. Н., Иевенко С. Б. Исследование свойств буферных растворов в смесях этиленгликоля с водой	8
Кравчина А. В., <u>Спивак Л. Л.</u> Исследование кислотности в диметилформамиде и его смесях с водой	13
Кравчина А. В., <u>Спивак Л. Л.</u> Стандартные буферные растворы в диметилформамиде и его смесях с водой	17
Иванова Е. Ф. Электролитные растворы в муравьиной кислоте при 25°C	19
Михайлова Е. Н., Подольяно В. А., Шкодин А. М. Изучение межмолекулярного взаимодействия в системе нитрометан-хлороформ методами физико-химического анализа	27
Шкодин А. М., Подольяно В. А., Грицан Л. Д. Физико-химические свойства бинарного растворителя этиленгликоль-тетрагидрофуран	32
Подольяно В. А., Михайлова Е. Н., Шкодин А. М. Исследование электропроводности растворов иодистого тетрабутиламмония в изодизлектрических и изомольных смесях на основе нитрометана	35
Кальченко Г. М., Корниенко В. П., Горбань Н. Д., Глекова Т. И. Влияние температуры восстановления на дисперсность порошкообразных никеля и кобальта. Сообщение I	39
Кальченко Г. М., Корниенко В. П., Горбань Н. Д., Воронько Е. И. Дисперсность порошкообразных бинарных сплавов железа и кобальта. Сообщение II	43
Грицан Д. Н., Шatrovский Г. Л., Ларин В. И. Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. Сообщение IX	47
Шatrovский Г. Л., Ларин В. И., Златопольская Э. М., Ларина Л. С. Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. Сообщение X	54
Грицан Д. Н., Шatrovский Г. Л., Ларин В. И., Фалько И. И. Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. Сообщение XI	60
Нгуен Ван Бао, Бугаевский А. А., Мухина Т. П., Рудная Л. Е. Буферность при независимых переменных, включающих равновесную концентрацию или растворимость	65
Мухина Т. П., Рудная Л. Е., Бугаевский А. А. Изменение буферных свойств при учете новой реакции	70
Кафтанов А. З. Некоторые результаты по цепям с переносом	73
Гершунс А. Л., Сударева Г. Ф. Электронная структура и химическая реакционная способность бензтиазола	77
Перьков И. Г., Шевцов Н. И. Изучение возможности многокомпонентного спектрофотометрического анализа смесей внутрикомплексных соединений металло-ионов с 1-(2-пиридилазо-2-нафтолом), экстрагируемых в хлороформ	80
Перьков И. Г., Макаренко А. Н., Гаврилов Г. И. Спектрофотометрическое изучение равновесий в системе 8-оксихинолин-вода-хлорид натрия	85

Старченко А. В., Комарь Н. П., Назарова Л. Ф., Дрокина В. Ф. Влияние фонового электролита на растворимость и рН растворов гидротартрата калия при 25°С	89
Орлов В. Д., Боровой И. А. Дипольные моменты некоторых 1,3-дифенил-5-арил-4,2 ³ -диметилен-Δ ² -пиразолинов	92
Цукерман С. В., Данильченко Э. В. Спектры поглощения и флуоресценции 4,4'-бис(пиразолинил-1)-дифенилоксида, -сульфида и -селенида	94
Цукерман С. В., Данильченко Э. В. Спектры поглощения и флуоресценции 4,4'-бис(пиразолинил-1)-дифенилметана, -этана, -этилена и -ацетилена	98
Щербакова Л. И., Григорьева Н. Е., Тарасова Г. И., Ханина Л. А. Электронные спектры поглощения и кислотно-основные свойства дианилов глутаконового альдегида	102
Митина В. Г., Задорожный Б. А. Особенности синтеза и некоторые свойства нафталиновых аналогов халкона	108
Верховод В. М., Роберман А. И., Островская Б. И., Верховод Н. Н., Лаврушин В. Ф. Синтез и спектрофотометрические исследования некоторых нитротифеновых халконов	113
Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Егорова С. И. Влияние поверхностно-активных веществ на катодную поляризацию при электроосаждении свинца из раствора нитрата	117
Ломако Л. А., Толмачев В. Н., Фадил Абдуль Рахман. Вискозиметрическое исследование полигидразида метакриловой кислоты	121
Титаренко Н. И., Федорова Л. С., Ищенко И. К., Резниченко З. И. ИК-спектры аминопроизводных бензанилида	124
Сергеева И. А., Волкова Н. Д. Исследование электропроводности растворов перхлоратов щелочных металлов в изодиэлектрических растворителях	128
Колесников В. Н., Баумер В. Н., Корниенко В. П. Рентгенографическое исследование областей термоллиза в кристалле оксалата серебра	130
Керн А. П., Иванова Е. Ф. Калориметрическое исследование растворения <i>n</i> -толуолсульфокислоты в смесях этанола с водой при 25°С	133

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 115

Химия

Выпуск 5

Редакторы А. П. Гужва, Л. Ф. Кизилова
Технический редактор Г. П. Александрова
Корректор Р. Е. Дорф

Сдано в набор 11.III 1974 г. Подписано к печати 25.VII 1974 г. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 3. Усл.-печ. л. 9. Уч.-изд. л. 10. Тираж 1000.
Заказ 528. БЦ 50213. Цена 1 руб.

Издательство издательского объединения «Вища школа»
при Харьковском государственном университете

310003, г. Харьков, 3, Университетская ул., 16.

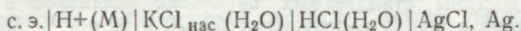
Харьковская городская типография № 16 Областного управления по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Харьков, 3, Университетская, 16.

РЕФЕРАТЫ

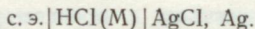
УДК 541.13

Исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси пропанол-2(50%)-гексан(50%) методом э. д. с. Александров В. В., Зудочкина А. И., Перфильев А. В. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 3—5.

Изучена диссоциация салициловой кислоты в смеси пропанол-2 (50%) — гексан (50%) методом э. д. с. в цепи с переносом:



Для стандартизации рН в смешанном растворителе исследовалась э. д. с. цепи без переноса



Определены константы диссоциации салициловой кислоты по предполагаемым равновесиям: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ и $\text{HA}_2^- \rightleftharpoons \text{HA} + \text{A}^-$. Полученные значения констант $pK_1 = 12,58$ и $pK_2 = 2,20$ свидетельствуют о том, что в среде с низкой диэлектрической постоянной (ДП-7,2) имеет место так называемая аномальная диссоциация с образованием анионно-кислотного комплекса HA_2^- .

Табл. 2. Ил. 1. Библ. 5.

УДК 541.13

Стандартные буферные растворы для определения кислотности в 10 и 30%-ных смесях этиленгликоля с водой. Безпалый Б. Н. — «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 5—7.

Подобраны четыре буферных раствора (тетраоксалатный, гидротартратный, *о*-гидрофталатный и фосфатный) для определения кислотности, методом АНБС с использованием гальванических цепей без переноса определены значения их рН в 10 и 30%-ных смесях этиленгликоля с водой при 25°С.

Табл. 1. Библиогр. 6.

УДК 541.13

Исследование свойств буферных растворов в смесях этиленгликоля с водой. Александров В. В., Безпалый Б. Н., Иевенко С. Б. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 8—12.

Определены рН тетраоксалатного, гидротартратного, *о*-гидрофталатного и фосфатного буферных растворов в 10, 30, 50, 70, 90 и 95%-ных (по весу) смесях этиленгликоля с водой при 25 и 45°С методом э. д. с. цепей без переноса. Приведены стандартные э. д. с. водород-хлорсеребряной цепи в шести смешанных растворителях при двух температурах. Рассчитаны числа разбавления и температурные коэффициенты рН. Установлено, что изменение температуры на 20°С приводит к таким же изменениям рН буферов в исследуемых смесях, как и в воде. Разбавление буфера растворителем в два раза незначительно изменяет рН систем. Малые значения чисел разбавления свидетельствуют о заметных буферных свойствах исследуемых систем.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. 5.

Исследование кислотности в диметилформамиде и его смесях с водой. Кравчина А. В., [Спивак Л. Л.] «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 13—16.

Определена кислотность растворов в смесях диметилформамид—вода и в чистом диметилформамиде при различных соотношениях компонентов с использованием цепей с переносом против водного и неводного стандартов.

Рассчитана величина Δ , равная изменению стандартного потенциала водородного электрода и потенциала на границе неводный раствор—вода. Сопоставлены величины кислотности с составом смешанного растворителя.

Табл. 1. Библиогр. 10.

Стандартные буферные растворы в диметилформамиде и его смесях с водой.

Кравчина А. В., [Спивак Л. Л.] «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 17—19.

Подобраны составы стандартных буферных растворов в диметилформамиде и его смесях с водой, содержащих 50, 70 и 90 об. % ДМФА.

Измерения произведены по методу, предложенному ANBS.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 4.

Электролитные растворы в муравьиной кислоте при 25° С. Иванова Е. Ф. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 19—27.

Обобщены результаты калориметрических и денсиметрических измерений растворов галогенидов щелочных металлов в муравьиной кислоте, произведено сопоставление со свойствами тех же электролитов в воде и в некоторых неводных растворителях. Сделан вывод, что в стандартных условиях жидкие гидраты в воде более устойчивы, чем жидкие сольваты в неводных растворителях, несмотря на то, что прочность связи в жидких сольватах больше, чем в жидких гидратах. NaCl в муравьиной кислоте составляет исключение. Произведено разделение энтальпий сольватации электролитов в неводных растворителях на ионные составляющие на основании предположения равенства энтальпий сольватации изоэлектрических ионов Cs⁺ и I⁻. Предложено при изучении и сопоставлении объемных свойств растворов электролитов учитывать различие в объемах пустот структуры твердых солей.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. 13.

Изучение межмолекулярного взаимодействия в системе нитрометан-хлороформ методами физико-химического анализа. Михайлова Е. Н., Подольяко В. А., Шкодин А. М. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 27—31.

Измерены плотность, вязкость смесей нитрометана с хлороформом при 20, 25, 30, 35° С, диэлектрическая проницаемость и показатель преломления при 25° С. На основании экспериментальных данных рассчитаны псевдо-молярный объем, кинематическая вязкость, отклонение псевдо-молярного объема от аддитивности при четырех указанных температурах, энергия активации вязкого течения, молярная рефракция по Лоренцу—Лоренцу, ориентационная поляризация по Сыркину—Осипову и степень ассоциации молекул нитрометана и хлороформа. Анализ полученных величин с учетом литературных данных позволяет прийти к заключению, что полученная система образована ассоциированным компонентом CH₃NO₂ и неассоциированным CHCl₃, между которыми при соотношении 1:1 образуются смешанные ассоциаты за счет водородной связи.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. 17.

УДК 541.8;541.13

Физико-химические свойства бинарного растворителя этиленгликоль—тетрагидрофуран. Шкодин А. М., Подолянко В. А., Грицан Л. Д. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 32—35.

Сообщаются результаты измерения вязкости и плотности системы этиленгликоль—тетрагидрофуран в широком интервале соотношения компонентов (молярная доля их изменялась от 0 до 1) при температурах 20, 25, 30 и 35°С, а также измерены диэлектрические проницаемости этих смесей при 25°С. Из полученных данных рассчитаны энергия активации вязкого течения, кинематическая вязкость, псевдомольный объем, абсолютный и относительные температурные коэффициенты вязкости, поляризация по уравнению Кирквуда. Анализ зависимостей свойство—состав позволяет предположить наличие слабого взаимодействия между молекулами компонентов системы.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. 6.

УДК 541.8; 541.13

Исследование электропроводности растворов иодистого тетрабутиламмония в изодиэлектрических и изомольных смесях на основе нитрометана. Подолянко В. А., Михайлова Е. Н., Шкодин А. М. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 35—38.

Исследована электропроводность в изодиэлектрических смесях нитрометана с растворителями различной полярности и химической природы—диоксаном, этилацетатом, хлороформом. Показано, что природа второго компонента мало влияет на свойства изученного электролита в смесях, богатых нитрометаном, до диэлектрических проницаемостей $\epsilon \sim 14$. При дальнейшем понижении ϵ в смесях с большим содержанием второго компонента наблюдаются значительные различия как подвижностей, так и силы электролита. Зависимость свойств растворов $[\text{C}_4\text{H}_9\text{I}]_4\text{NI}$ от $1/\epsilon$ и от состава растворителя во всех трех системах изученных смешанных растворителей нелинейна. Отклонения от линейности наблюдаются в области $\epsilon \sim 18\text{—}20$ и $12\text{—}14$ (состав $\sim 0,7$ и $0,5$ мольной доли нитрометана), где согласно физико-химическим исследованиям образуются смешанные ассоциаты между компонентами бинарных растворителей.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 10.

УДК 536.7+541.11/12

Влияние температуры восстановления на дисперсность порошкообразных никеля и кобальта. Сообщение I. Кальченко Г. М., Корниенко В. П., Горбань Н. Д., Глекова Т. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», 1974, вып. 5, с. 39—43.

Исследована удельная поверхность, гранулометрический состав, насыпной вес и кажущийся объем порошков никеля и кобальта, полученных восстановительным термоллизом из оксалатов при температурах 400°, 500°, 600°С. Все использованные методы однозначно чувствуют некоторую разницу в свойствах порошков никеля и кобальта. Наблюдается полное соответствие между температурной зависимостью удельной поверхности, гранулометрического состава, насыпного веса и кажущегося объема обоих металлов.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 12.

УДК 536.7+541.11/12

Дисперсность порошкообразных бинарных сплавов железа и кобальта. Сообщение II. Кальченко Г. М., Корниенко В. П., Горбань Н. Д., Воронько Е. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», 1974, вып. 5, с. 43—47.

Изучена зависимость дисперсности порошкообразных бинарных сплавов системы Fe—Co, полученных восстановительным термоллизом оксалатных твердых растворов, от их состава методом седиментационного анализа, адсорбционным методом определения удельной поверхности, определением насыпного веса и кажущегося объема. Результаты исследований показывают, что зависимость всех полученных дисперсных характеристик от состава системы и фазового состава бинарных твердых сплавов от состава системы коррелируются между собой. Эту корреляцию можно рассматривать как проявление зависимости между подвижностью атомов в твердом сплаве, определяемой их природой и степенью их химического взаимодействия: усиление химизма понижает подвижность атомов в соединении, следствием чего является повышение дисперсности частиц порошка.

Ил. 2. Библиогр. 11.

УДК 541

Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. Сообщение IX. Грицан Д. Н., Шатровский Г. Л., Ларин В. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 47—54.

Методом электротермографии исследовано электролитическое выделение кадмия из растворов его солей. Показано влияние состава раствора (природы аниона, индифферентного электролита, добавки ПАВ) и условий электролиза на величину и знак температурных эффектов на кадмиевых электродах.

Ил. 3. Библиогр. 11.

УДК 541

Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. Сообщение X. Шатровский Г. Л., Ларин В. И., Златопольская Э. М., Ларина Л. С. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 54—60.

Проведено электротермографическое исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов из водных растворов их солей. Показано влияние различных факторов на локальные температурные скачки на электродах, установлены некоторые закономерности в их изменении.

Ил. 2. Библиогр. 16.

УДК 541.

Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. Сообщение XI. Грицан Д. Н., Шатровский Г. Л., Ларин В. И., Фалько И. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 60—65.

Решено дифференциальное уравнение теплопроводности для модели электрода, используемого в измерениях температурных градиентов, и получены расчетные формулы, позволяющие непосредственно по электротермограммам вычислять величину суммарного теплового эффекта электродной реакции.

Библиогр. 6.

УДК 532.77 : 541.121 : 518

Буферность при независимых переменных, включающих равновесную концентрацию или растворимость. Нгуен Ван Бао, Бугаевский А. А., Мухина Т. П., Рудная Л. Е. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 65—70.

Понятия буферных свойств обобщены на случай, когда среди независимых переменных есть связанные с равновесным составом. Разработан алгоритм вычисления буферных свойств через производные координат реакций. Приведен численный пример.

Табл. 1. Библиогр. 8.

Изменение буферных свойств при учете новой реакции. Мухина Т. П., Рудная Л. Е., Бугаевский А. А. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 70—73.

После расчета матрицы буферности приближенными методами может возникнуть задача по уточнению ее элементов. Рассмотрен случай уточнения этих элементов при учете ранее опущенной реакции. Приведен численный пример.

Библиогр. 7.

УДК 541.13

Некоторые результаты по цепям с переносом. Кафтанов А. З. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 73—77.

По измеренным электродвижущим силам цепей с переносом методом наименьших квадратов рассчитаны наивероятнейшие значения E^{01} , параметров a и b формулы Дебая—Хюккеля, а также обратные значения отдельных коэффициентов активности φ_H и φ_{OH} ионов H_3O^+ и OH^- на фонах ($KCl+NaCl$) для интервала $0,005 \leq I \leq 3$.

Табл. 3. Библиогр. 16.

УДК 547.831

Электронная структура и химическая реакционная способность бензтиазола. Гершунс А. Л., Сударева Г. Ф. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 77—80.

Изучается реакционная способность бензтиазола в реакциях ароматического замещения. На основе метода Хюккеля получены теоретические индексы реакционной способности изучаемой молекулы. Результаты расчета табулированы и рассмотрены в сопоставлении с экспериментальными данными о реактивности бензтиазола. Теоретические и экспериментальные характеристики реакционной способности бензтиазола находятся в удовлетворительном согласии. На основе этого сделан вывод о возможности применения метода Хюккеля к расчету основного состояния S , N — гетероциклов.

Табл. 2. Библиогр. 6.

УДК 543.422.5

Изучение возможности многокомпонентного спектрофотометрического анализа смесей внутрикомплексных соединений металло-ионов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, экстрагируемых в хлороформ. Перьков И. Г., Шевцов Н. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 80—84.

В интервале длин волн 400—630 нм измерены через 5 нм коэффициенты молярного поглощения 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (НА) и его соединений FeA_2 , NiA_2 , CoA_2 в хлороформе. На искусственных смесях, приготовленных из чистого кобальта, железа и никеля разработана и проведена методика спектрофотометрического трехкомпонентного анализа.

Предложен и проверен прием оптимизации многокомпонентного анализа. Все результаты измерения статистически обработаны и сопоставлены для разных вариантов анализа.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. 13.

УДК 541.122

Спектрофотометрическое изучение равновесий в системе 8-оксихинолин-вода-хлорид натрия. Перьков И. Г., Макаренко А. Н., Гаврилов Г. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 85—88.

В интервале ионных сил от 0,05 до 3 м/л измерены смешанные константы ионизации. По результатам измерений с использованием интерполяционного полинома получены величины термодинамических констант ионизации.

Константы измерены по разным полосам поглощения оксихинолина. Коэффициенты молярного поглощения измерены при разных ионных силах.

Табл. 3. Библиогр. 6.

УДК 541.8

Влияние фонового электролита на растворимость и рН растворов гидротартрата калия при 25° С. Старченко А. В., Комарь Н. П., Назарова Л. Ф., Дрокина В. Ф. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974 г., с. 89—92.

Приводятся данные о растворимости гидротартрата калия в чистой воде и в солевых растворах при ионных силах от 0,1 до 3,0, создаваемых хлоридом и перхлоратом натрия, а также рН насыщенных растворов. Предложена формула для оценки произведения растворимости гидротартрата калия и коэффициентов активности калий-иона при изученных ионных силах.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 6.

УДК 547.772.2+541.67

Дипольные моменты некоторых 1,3-дифенил-5-арил-4,2³-диметилен-Δ²-пиразолинов. Орлов В. Д., Боровой И. А. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 92—94.

В настоящем сообщении по II методу Дебая в бензоле при 25° С изучены дипольные моменты 1,3-дифенил-5-(R-фенил)-4,2³-диметилен-Δ²-пиразолинов, где R—H, 4'—OCH₃, 4'—Cl, 3'—Cl. Найденные значения μ оказались значительно выше (на 0,5—0,6 Д) μ соответствующих производных 1,3,5-трифенил-Δ²-пиразолина. Было показано, что наблюдающееся увеличение дипольного момента обусловлено в значительной степени возрастанием напряженности пиразолинового цикла и усилением поляризации C=N связи. Выводы подтверждены расчетом.

Табл. 1. Библиогр. 5.

УДК 535.34+535.37 : 547.772

Спектры поглощения и флуоресценции 4,4'-бис(пиразолинил-1)-дифенилоксида, -сульфида и -селенида. Цукерман С. В., Данильченко Э. В. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 94—98.

Измерены и обсуждены электронные спектры поглощения (СП), флуоресценции (СФ) и относительные квантовые выходы (В) 4,4'-бис(3-R-5-фенил-Δ²-пиразолинил-1)дифенилоксидов (I), -сульфидов (II) и -селенида (III). Полученные спектральные характеристики (СП, СФ и В) в случае, когда R-фенилу сопоставлены с аналогичными для 1,3,5-трифенил-Δ²-пиразолина (ТФП), 4,4'-бис(3,5-дифенил-Δ²-пиразолинил-1) бифенила и изомерных ди(Δ²-пиразолинил-3)аренов. Найдено, что гетероатомные «мостики» не являются полными «изоляторами» взаимодействия двух хромофоров ТФП и bathochromный эффект для $\lambda_{\text{макс}}$ СП и СФ соединений I, II и III изменяется в обратном порядке донорного характера гетероатомов: $O > SO \geq Se$. Удлинение цепи сопряженных связей (R-стирилу) и замены фенила-3 на электроноакцепторные радикалы (4-хлор, 4-бромфенил, 2- и 3-пиридил) приводят к длинноволновому сдвигу СП и СФ. Значения В уменьшаются с ростом поляризуемости гетероатомов.

Табл. 1. Библиогр. 8.

Спектры поглощения и флуоресценции 4,4'-бис(пиразолинил-1)-дифенилметана, -этана, -этилена и -ацетилен. Цукерман С. В., Данильченко Э. В. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 98—102.

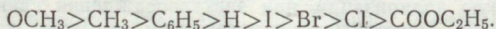
Измерены электронные спектры поглощения (СП), флуоресценции (СФ) и относительные квантовые выходы (В) 4,4'-бис(3-*R*-5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1)дифенилметана (I), -этана (II), -этилена (III) и -ацетилен (IV), где *R*-фенил, стирил, 4-хлор и 4-бром-фенил, 2- и 3-пиридины. Сравниваются данные оптических измерений (СП, СФ и В) с таковыми для 1, 3, 5-трифенил- Δ^2 -пиразолина (ТФП) и 4,4'-бис(3,5-дифенил- Δ^2 -пиразолинил-1)бифенила (V). Показано, что положение $\lambda_{\text{макс}}$ полос СП и СФ для соединений I и II зависит от электронодонорного влияния «мостиковых» групп ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) и от имеющего место взаимодействия между собой двух хромофоров ТФП через метиленовый и этиленовый «мостики». У соединений III, IV и V образуется единая система сопряженных связей, вследствие чего максимумы полос поглощения и флуоресценции сдвигаются в длинноволновую область. Наибольший батохромный сдвиг полос СП и СФ в ряду *R*-замещенных соединений I и II и наименьшая величина В достигается, когда *R* равно стирилу. Для соединений ряда I значение В минимально, а для II, III и IV равно величине В для ТФП.

Табл. 1. Библиогр. 15.
УДК 547.524 : 541.651

Электронные спектры поглощения и кислотно-основные свойства дианилов глутаконового альдегида. Щербакова Л. И., Григорьева Н. Е., Тарасова Г. И., Ханина Л. А. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 102—108.

Измерены и обсуждены электронные спектры поглощения (СП) и кислотно-основные свойства (КО) 17 дианилов глутаконового альдегида. Показано, что дианилы — амфотерные соединения, анионы и катионы их значительно различаются окраской. Получена удовлетворительная корреляция сдвигов волновых чисел максимумов поглощения кислотной и основной форм дианилов с σ^+ константами заместителей. Определена сравнительная основность дианилов.

По своему влиянию заместители в пара, пара'-положениях бензольных колец на основность дианилов можно расположить в ряд



Величины *pK_a* находятся в прямой зависимости от электронного влияния заместителей.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. 12.

УДК 547.638.1 : 542.953.2

Особенности синтеза и некоторые свойства нафталиновых аналогов халкона. Митина В. Г., Задорожный Б. А. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 108—113.

Методом кротоновой конденсации соответствующих альдегидов и кетон с 10%-ной водной щелочью были получены восемь незамещенных нафталиновых аналогов халкона, в том числе три соединения, не описанные в литературе. Состав и строение полученных веществ подтверждались данными элементного химического анализа, ИК-спектрами поглощения и спектрами ПМР.

1-фенил-3-(α -нафтил) пропенон был выделен в виде светло-желтого масла с температурой кипения $226^{\circ}\text{C}/4\text{ мм рт. ст.}$ Спектроскопические свойства самого масла, а также полученных из него пиразолина и 2,4-динитрофенилгидразона показали, что этот продукт является ненасыщенным кетоном.

Было доказано, что описанное в литературе кристаллическое вещество с температурой плавления 104°C , получающееся при конденсации α -ацетилнафталина с бензальдегидом, на самом деле является насыщенным соединением-1,5-ди(α -нафтил)-3-фенилпентадионом-1,5.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 15.

УДК 547.0+547.73+541.651

Синтез и спектрофотометрические исследования некоторых нитротиофеновых халконов. Верховод В. М., Роберман А. И., Островская Б. И., Верховод Н. Н., Лаврушин В. Ф. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 113—117.

Методом кротоновой конденсации из метилкетонов и альдегидов получены: 1-3-(5-метил-2-тиенил)-1-(4-нитрофенил)-2-пропен-1-он, 3-(5-бром-2-тиенил)-1-(4-нитрофенил)-2-пропен-1-он и 11-1-(5-метил-2-тиенил)-3-(4-нитрофенил)-2-пропен-1-он, 1-(5-бром-2-тиенил)-3-4-нитрофенил)-2-пропен-1-он. Выход в % и т. пл. соответственно равны.

I — 88,190; 68; 152—153;

II — 50; 208—209; 61; 198.

Измерены УФ-спектры поглощения в диоксане и ИК-спектры в таблетках из бромистого калия. На основании сопоставления наблюдаемых электронных спектров с спектрами замещенных ацетотиенона, нитробензальацетона и нитроацетофенона сделано фрагментарное отнесение полос. При анализе ИК-спектров сделано отнесение основных частот к определенным видам колебаний.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. 11.

УДК 541.135.6

Влияние поверхностно-активных веществ на катодную поляризацию при электроосаждении свинца из растворов нитрата. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Егорова С. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 117—121.

Сообщаются результаты исследования влияния некоторых синтетических ПАВ на катодную поляризацию при электроосаждении свинца из растворов азотнокислой соли. Температурно-кинетическим методом определены величины эффективной энергии активации.

Установлено, что в присутствии анионных ПАВ наблюдается, в основном, концентрационная поляризация.

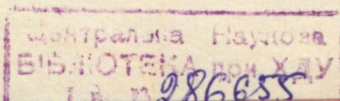
Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 6.

УДК 541.64

Вискозиметрическое исследование полигидразида метакриловой кислоты. Ломако Л. А., Толмачев В. Н., Фадил Абдуль Рахман. «Вестник Харьковского университета. Химия», 1974, с. 121—124.

Приведены данные по вискозиметрическим свойствам полимерного электролита — полигидразида метакриловой кислоты.

Установлено общее понижение приведенной вязкости водных растворов полимера в зависимости от концентрации добавленного в растворы хлористого натрия и от времени. Это свидетельствует о скручивании макромолекулярных цепей.



При исследовании взаимодействия полимерного вещества с ионами цинка, кобальта и никеля обнаружено образование растворимых соединений. Резкое падение вязкости, наблюдаемое для этих растворов, происходит вследствие комплексообразования ионов металлов с гидразидными группировками исследуемого полимера.

Ил. 3. Библиогр. 5.

УДК 548.75:547.582.4

ИК-спектры аминопроизводных бензанилида. Титаренко Н. И., Федорова Л. С., Ищенко И. К., Резниченко З. И. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 124—127.

Приведены частоты полос амид I, II, III и ν_{NH} валентных колебаний для ряда аминопроизводных бензанилида. Показано, что сопряжение амидной мостиковой группы с бензольными кольцами, в *n*-положение которых введены заместители различной электронной природы, максимально в том случае, когда заместители имеют электронодонорный характер.

Табл. 2. Библиогр. 7.

УДК 541.135

Исследование электропроводности растворов перхлоратов щелочных металлов в изодиэлектрических растворителях. Сергеева И. А., Волкова Н. Д. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 128—130.

Изучена электропроводность растворов перхлоратов щелочных металлов в растворителях одной химической природы — алифатических спиртах и в изодиэлектрических смесях ацетон — хлороформ. Определены значения λ_0 и ρ_K . Показано, что изменение произведения Писаржевского — Вальдена от обрванной величины диэлектрической проницаемости нелинейно. Отклонение от линейности наблюдается в области $\epsilon \approx 11$ —14. Сделан вывод, что область диэлектрических проницаемостей 11—14 характерна не только для спиртов и их смесей с неполярными растворителями, но и для смесей на основе ацетона,

Табл. 1. Библиогр. 5.

УДК 541.17

Рентгенографическое исследование областей термоллиза в кристалле оксалата серебра. Колесников В. Н., Баумер В. Н., Корниенко В. П. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 130—132.

Изложена методика изучения аномального рассеяния монокристаллом, впервые примененная для исследования нарушений структуры кристалла оксалата серебра в процессе термоллиза. Установлено образование двумерных областей термоллиза, ориентированных перпендикулярно плоскости (100) ромбического кристалла соли.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. 5.

УДК 541.8; 541.11

Калориметрическое исследование растворения *n*-толуолсульфокислоты в смесях этанола с водой при 25° С. Керн А. П., Иванова Е. Ф. «Вестник Харьковского университета. Химия», вып. 5, 1974, с. 133—135.

Сообщаются результаты измерения интегральных энтальпий растворения *n*-толуолсульфокислоты в системе вода — этанол на протяжении всего состава смешанного растворителя при 25° С. В воде и этаноле наблюдается линейная зависимость $\Delta H_m = f(m)$, в смешанных растворителях она отсутствует. Экстраполированием на нулевую концентрацию получены первые энтальпии растворения. ΔH_0 в этаноле более эндотермичны по сравнению с этой величиной в воде, чего не наблюдалось для других электролитов.

Табл. 1. Библиогр. 9.