

УДК 547.541

З. З. МАЛИНИНА^а, О. Н. ШЕВЧЕНКО^а, Ю. Ю. МАЛИНИН^б^а ГОУ ВПО «Донецкая национальная академия строительства и архитектуры», ^б Донецкое областное клиническое территориальное медицинское объединение, Донецк

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНОВ И ИХ ПОЛИМЕРНЫХ АНАЛОГОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Аннотация. Изучены физико-химические характеристики мономерных азометинов, их полимерных аналогов и низкомолекулярных модельных соединений, полученных на основе замещённых ароматических аминов и альдегидов в неводных растворителях: основность, полная обменная ёмкость по водороду, ИК- и УФ- спектры, способность к комплексообразованию. Измерены рКа методом полунейтрализации в диметилформамиде. Исследованы электронные эффекты, влияние заместителей на характеристики азометинов с помощью σ -постоянных Джаффе; установлены корреляционные зависимости. Определена полная обменная ёмкость полиазометинов по водороду (ПОЕ_{H^+}) методом обратного потенциометрического титрования, установлены корреляционные зависимости ПОЕ_{H^+} от σ -констант заместителей. Изучены УФ- и ИК-спектры моно- и полиазометинов и их комплексов с ионами Cu^{2+} . Установлены особенности влияния заместителей на положение полос поглощения в УФ- и ИК-спектрах.

Ключевые слова: азометин, полиазометин, низкомолекулярные модельные соединения, неорганический растворитель, УФ- и ИК-спектры, основность, ПОЕ (полная обменная ёмкость), комплексообразование.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Исследование физико-химических свойств азометинов, полиазометинов и их комплексов с ионами металлов в неводных средах является продолжением более ранних работ по количественному изучению реакций их образования [1–5], поскольку бензилиденанилины имеют большое практическое значение, особенно полиазометины, широко используемые для структурного окрашивания бетонных конструкций и в качестве комплексообразователей. Представилось целесообразным исследовать свойства оснований Шиффа для выяснения их зависимости от природы и места введения заместителя в бензольное кольцо, сопровождающегося образованием либо единой сопряжённой системы, либо локализацией сопряжения на амминной и бензилиденовой компонентах, либо образованием тех или других структур с различной степенью вклада, что сильно сказывается на связи $\text{C}=\text{N}$. Представило также интерес проведение подобных изысканий в органических средах.

Целью работы является изучение физико-химических свойств мономерных и полимерных азометинов, полученных на основе замещённых анилина и бензальдегида, с целью их использования для окраски конструкций из бетона и в качестве комплексообразователей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом полунейтрализации определены в ДМФА (диметилформамиде) константы основности ряда замещённых бензилиденанилинов (табл. 1) и проведена их корреляция с помощью σ -констант Джаффе (табл. 2).

Таблица 1 – Константы ионизации соединений типа $R_1C_6H_4 - C = NH - C_6H_4R_2$

R ₁ \ R ₂	pKa		
	-CH ₂ -CH ₃	-CH=CH ₂	-CH-CH ₂ -
n-NO ₂	9,0 ± 0,1	8,9 ± 0,1	8,1 ± 0,1
n-Cl	9,5 ± 0,1	9,3 ± 0,1	8,3 ± 0,1
H	9,6 ± 0,1	9,3 ± 0,1	8,3 ± 0,1
n-N(CH ₃) ₂	10,0 ± 0,1	9,6 ± 0,1	8,4 ± 0,1

Таблица 2 – Реакционные константы и корреляционные коэффициенты для кислотной ионизации сопряженных кислот полиазометинов, их мономерных аналогов и низкомолекулярных модельных соединений

Реакционная серия	ρ	г
I $R_1C_6H_4 - CH = N - C_6H_4R_2$	0,22	0,951
II $R_1C_6H_4 - CH = N - C_6H_4R_2$	0,49	0,974
III $R_1C_6H_4 - CH = N - C_6H_4R_2$	0,73	0,982

R₁ = n-NO₂; n-Cl; H; n-N(CH₃)₂; R₂ = -CH-CH₂-; -CH=CH₂; -CH₂-CH₃.

pKa сопряженных кислот азометинов в каждой из реакционных серий I–III (табл. 1) коррелируются с σ-константами заместителей (R), что свидетельствует о наличии сопряжения с реакционным центром – иминным азотом. Точность корреляции иллюстрируется данными таблицы 2. Небольшая разница в значениях pKa азометинов в каждой из реакционных серий, сравнительно низкие значения констант чувствительности реакций (ρ) свидетельствуют о слабом электронном влиянии заместителей, находящихся в п-положении альдегидного фрагмента. Это явление может быть связано с частичным сохранением эффекта прямого полярного сопряжения заместителей (R) с реакционным центром, наличие которого обусловлено неплоским строением молекул азометинов, в котором реализуется сопряжение неподеленной пары электронов (n) с π – системой аминного кольца. Такое сопряжение приводит к увеличению эффективной электроотрицательности иминного азота и вызывает дополнительное смещение π – электронов альдегидного ядра на азометиновый мостик.

Сравнение корреляционных зависимостей для всех серий (таблица 2) исследованных азометинов показывает, что тенденция увеличения основности азометинов с введением электроннодонорного заместителя в п-положение альдегидного фрагмента и ее уменьшения с введением электроноакцепторного заместителя в это же положение сохраняется для всех трех типов соединений. В то же время различный наклон корреляционных кривых свидетельствует о том, что это влияние для различных реакционных серий неоднотипно. Происходит сглаживание электронного влияния заместителей при переходе от низкомолекулярного модельного соединения к мономеру и далее к полимеру. Уменьшение влияния заместителей в альдегидном кольце при переходе от модельного соединения к мономеру, вероятно, связано с введением в п-положение аминной компоненты менее сильного донора по сравнению с этильной группой. В то же время сравнительно небольшие отличия в значениях pKa для модельных соединений и мономерных аналогов позволяют сделать предположение о том, что влияния винильной и этильной групп сравнимы и винильная группа обладает донорным характером. Однако причинами столь малых различий в значениях pKa для мономеров и низкомолекулярных аналогов могут быть: и удлинение общей цепи сопряжения при введении винильной группы в п-положение аминного ядра, и вызванная этим делокализация (n) электронов азота, и, возможно, при донорном характере винильной группы, увеличение электронной плотности на π_n-орбитали, также ответственной за основность азометинов.

Тенденция к сглаживанию электронных влияний заметнее всего наблюдается у полиазометинов, что, по-видимому, связано с нивелирующим действием полимерной природы этих соединений, выражающемся в появлении эффектов различного характера, усредняющих константу диссоциации (электрических, стерических, соседа, межмолекулярного взаимодействия и т. д.); в проявлении влияния гетерогенности процесса, полидисперсности исследуемых веществ, повышенной плотности структуры, затрудняющей протонизацию и т. д.

Методом обратного потенциометрического титрования в ДМФА определены значения полной обменной емкости полиазометинов по водороду (ПОЕ_{н+}). Знание этих величин позволяет косвенно

судить о комплексообразующей способности изучаемых соединений. Для определения $ПОЕ_{n+}$ навеску исследуемого полимера (0,04 г) заливали 0,01 н раствором HCl в ДМФА и выдерживали в течение двух суток до установления равновесия. Затем раствор отфильтровывали от осадка и оттитровывали 0,01 н раствором NaOH. Поскольку растворимость полиазометинов в ДМФА крайне низка, при расчете $ПОЕ_{n+}$ пренебрегали той частью полимера, которая ушла в раствор и использовали упрощенную формулу:

$$ПОЕ_{n+} = \frac{V(C_{n1} - C_{n2})}{g},$$

где v – объем 0,01 н раствора HCl, мл;
 C_{n1} и C_{n2} – исходная и равновесная (рассчитывается с помощью кривой титрования) концентрации HCl, мэкв/л;
 g – навеска исследуемого полимера, г.

Экспериментальные результаты определения $ПОЕ_{n+}$ представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Полная обменная емкость полиазометинов по водороду

Заместитель в альдегидной компоненте	Объем 0,01 н раствора HCl, мл	C_{n1} , мэкв/л	C_{n2} , мэкв/л	$ПОЕ_{n+}$, мэкв/л	
				эксперимент	расчет
n – NO ₂	25	0,0099	0,0027	4,5	4,71
n – Cl	25	0,0099	0,0049	3,1	3,03
H	25	0,0099	0,0034	4,1	4,17
n – N(CH ₃) ₂	50	0,0099	0,0049	6,2	5,97

Как видно из представленной таблицы, донорные заместители снижают, а акцепторные заместители увеличивают $ПОЕ_{n+}$. Поскольку молярные массы заместителей n – NO₂ и n – N(CH₃)₂ близки, то наблюдаемый эффект нельзя приписать изменению молекулярных масс исследуемых полиазометинов, и он, видимо, имеет электронную природу. Действительно, корреляционная зависимость $ПОЕ_{n+}$ от b – констант заместителей имеет место:

$$ПОЕ_{n+} = (-0,235 \pm 0,160) b^{\circ} + (0,673 \pm 0,008)$$

$$(n = 4; r = 0,991; s_0 = 0,014)$$

Рассчитанные по данной корреляционной зависимости значения величин $ПОЕ_{n+}$ сопоставимы с экспериментальными данными (таблица 3).

Изучены УФ – спектры шиффовых оснований и их комплексов с ионами Cu²⁺ спектрофотометрическим методом в растворах ДМФА при концентрации полимеров от 5,7·10⁻⁴ до 4,56·10⁻³ М. В случае комплексов азометинов с ионами Cu²⁺ записаны дифференциальные спектры поглощения при широком изменении концентрации Cu²⁺ (избыток более 20 раз). Соединения без заместителя в п-положении бензольного кольца альдегидной компоненты имеют спектр поглощения, сходный со спектром бензилиденанилина. Длинноволновая полоса поглощения вблизи 300–320 нм принадлежит в основном $\pi - \pi^*$ переходам общей сопряженной системы. Установлено, что с изменением природы заместителя в п-положении аминной компоненты несколько меняется положение максимума и в значительной степени его интенсивность. Введение в п-положение бензилиденового ядра электроноакцепторной NO₂ – группы приводит к батохромному сдвигу полос поглощения до 365 нм.

Эта полоса, характерная для всех сопряженных систем, с изменением заместителя в п-положении аминной компоненты незначительно меняет свою интенсивность и положение. Сильнее сказывается влияние этих заместителей на коротковолновой полосе поглощения, которая у модельного азометина имеет максимум вблизи 300 нм, в то время, как у соединений с винильной группой и полиазометина явный максимум отсутствует. Введение электронодонорной N(CH₃)₂ – группы в альдегидную компоненту существенно меняет характер кривых поглощения. В этом случае наблюдается наибольшее приближение к компланарности, причем длинноволновая полоса является батохромно смещенной K₆ – полосой, аналогичной полосам $\pi - \pi^*$ перехода в XC₆H₄ – CH = N(CH₃)₂ (X = H; N(Me)₂; NO₂). Влияние природы заместителя в аминной компоненте (переход от этила к винилу и полимерной алкильной цепи) на спектр поглощения в этом случае более ощутимо, чем в азометинах с

$R = NO_2$. Таким образом, установлено, что спектры высокомолекулярных азометиновых соединений имеют в основном те же полосы поглощения, что и низкомолекулярные соединения.

Получены ИК – спектры азометинов, полиазометинов и их комплексов с ионами Cu^{2+} на спектрофотометре UR – 20, в области $400 - 5\ 000\ cm^{-1}$ на призмах NaCl и LiF. Спектры снимались в таблетках с бромистым калием. Частоты характеристических колебаний $C=N$ и NO_2 – групп изученных соединений представлены в таблице 4.

Сопоставлением характеристических частот установлено, что полосы поглощения группы $C = N$

Таблица 4 – Характеристики некоторых полос поглощения в ИК – спектрах шиффовых оснований

№ п/п	Соединение	$\nu_{C=N},$ cm^{-1}	ν_{NO_2}, cm^{-1}	
			симметр.	ассим.
1	$p-C_2H_5C_6H_4-N=CHC_6H_5$	1 643		
2	$p-C_2H_5C_6H_4-N=CHC_6H_4Cl-p$	1 630		
3	$p-C_2H_5C_6H_4-N=CHC_6H_4NO_2-p$	1 605	1 328	1 530
4	$p-C_2H_5C_6H_4-N=CHC_6H_4N(CH_3)_2-p$	1 618		
5	$p-CH_2=CHC_6H_4-N=CHC_6H_5$	1 616		
6	$p-CH_2=CHC_6H_4-N=CHC_6H_4Cl-p$	1 627		
7	$p-CH_2=CHC_6H_4-N=CHC_6H_4NO_2-p$	1 602	1 348	1 527
8	$p-CH_2=CHC_6H_4-N=CHC_6H_4N(CH_3)_2-p$	1 612		
9	$p-CH_2-CHC_6H_4-N=CHC_6H_5$	1 631		
10	$p-CH_2-CHC_6H_4-N=CHC_6H_4Cl-p$	1 630		
11	$p-CH_2-CHC_6H_4-N=CHC_6H_4NO_2-p$	1 603	1 550	1 530
12	$p-CH_2-CHC_6H_4-N=CHC_6H_4N(CH_3)_2-p$	1 623		

слабо зависят от природы заместителя в аминной компоненте у азометинов, замещенных в бензилиденном кольце хлором, нитро – или диметиламиногруппой в p – положении к азометиновой группировке. Переход от этила к винилу и к полимерной матрице в аминном кольце приводит к незначительному сдвигу максимума полосы $\nu_{C=N}$: 1605, 1 602, 1603 cm^{-1} – соединения с нитрогруппой (3, 7, 11); 1 630, 1 627, 1 630 cm^{-1} – соединения с хлор-заместителем (2, 6, 10); 1 618, 1 621, 1 613 cm^{-1} – соединения с диметиламиногруппой (4, 8, 12). Наиболее существенные сдвиги полос наблюдаются только у соединений 1, 5, 9, у которых в бензилиденном кольце отсутствует заместитель. Бензилиден – p -аминостирол имеет довольно низкое значение максимума полосы поглощения $\nu_{C=N}$, равное 1 616 cm^{-1} . Замена винильного радикала на этильный приводит к смещению максимума до 1 643 cm^{-1} . У соответствующего полимерного аналога полоса поглощения имеет максимум при 1 631 cm^{-1} . Следовательно, введение заместителя в p -положение бензилиденного кольца (Cl, NO_2 , $N(CH_3)_2$) уменьшает степень сдвига полосы $\nu_{C=N}$ при переходе от винильного мономера соответственно к полимерному аналогу и низкомолекулярному модельному соединению в сравнении с незамещенным, для которого влияние такого перехода существенно сказывается на сдвиге полос в сторону увеличения частоты колебания. Несколько иное положение наблюдается при изменении природы заместителя в аминной компоненте азометина.

Переход от бензилиден- p -аминостирола к p -хлорбензилиден- p -аминостиролу приводит к увеличению частоты $\nu_{C=N}$ от 1 616 до 1 627 cm^{-1} , а с переходом к p -диметилмино- и p -нитробензилиден- p -аминостиролу частота колебаний уменьшается до 1 612 и 1 602 cm^{-1} соответственно. В серии измерений (1–4) с этильным радикалом и (9–12) полимерной алкильной цепью в аминной компоненте характер сдвигов полос в указанных переходах аналогичен, за исключением азометинов с хлор-заместителем, максимумы полос поглощения которых несколько меньше или практически совпадают с частотами максимумов незамещенных по бензилиденному ядру азометинов 1 и 9. Введение заместителя в p -положение бензольного кольца бензилиденной компоненты, благодаря наличию сопряжения с азометиновой группой, заметно сказывается на значении максимума полосы поглощения этой группы во всех трех сериях соединений (с этилом, винилом и полимерным алкилом в аминной компоненте). Причем введение сильных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в p -положение бензилиденной компоненты локализует сопряжение только на этой компоненте и нарушает общую цепь сопряжения. Вероятно, по этой причине варьирование заместителей в p -положении аминной компоненты слабо отражается на положении максимума поглощения $\nu_{C=N}$. Следовательно, отсутствие локализации сопряжения на бензилиденной компоненте вскрывает электронное влияние заместителей в аминной

компоненте. В этом случае сдвиг полосы поглощения $\nu_{C=N}$ при изменении природы заместителя в положении аминной компоненты ярко выражен (азометины 1, 5, 9) и свидетельствует о том, что в этих соединениях более предпочтительна единая цепь сопряжения.

Отмечено, что валентные колебания нитрогруппы при переходе от мономера к полимеру практически изменений не претерпевают, что также свидетельствует об отсутствии сопряжения между нитрогруппой и $C=N$ - группой в этих соединениях.

Методом гравиметрического анализа исследована комплексообразующая способность азометинов. Результаты представлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Результаты гравиметрического анализа и расчета эффективных координационных чисел шиффовых оснований

№ п/п	Вещество $R_1C_6H_4-N=CHC_6H_4R_2$		m(комплекса), г	m(Cu ₂ O), г	m(Cu), г	M _L	n
	R ₁	R ₂					
1	-CH=CH ₂	H	0,2643	0,0348	0,03093	207,00	1,9720
2	$\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \end{array}$	H	0,4902	0,0200	0,01780	205,30	7,9270
3	-CH=CH ₂	Cl	0,3366	0,0394	0,03502	239,77	2,0022
4	$\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \end{array}$	Cl	0,2060	0,0153	0,01360	239,77	3,4700
5	-CH=CH ₂	NO ₂	0,4335	0,0489	0,04346	250,30	2,0110
6	$\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \end{array}$	NO ₂	0,3238	0,0115	0,01020	250,30	7,5800
7	-CH=CH ₂	N(CH ₃) ₂	0,2680	0,0306	0,02720	248,30	1,9900
8	$\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \end{array}$	N(CH ₃) ₂	0,48953	0,0501	0,04450	248,300	2,2910

m(комплекса) – масса комплекса меди, г; m(Cu) – масса меди, содержащаяся в m(комплекса), г; M_L – молярная масса лиганда (азометина), г·моль⁻¹; n – координационное число.

Таблица 6 – ИК-спектры комплексных соединений полимерных, мономерных азометинов и их низкомолекулярных модельных аналогов с ионами двухвалентной меди

№ п/п	Вещество $R_1C_6H_4-N=CHC_6H_4R_2$		$\nu_{C=N}$, см ⁻¹	Интенсивность	$\nu_{компл.}$, см ⁻¹	Интенсивность	$\Delta\nu_{компл.}$, см ⁻¹	σ_R
	R ₁	R ₂						
1	п-CH=CH ₂	H	1 616	слабая	1 638	сильная	+22	0,000
2	$\begin{array}{c} п-CH-CH_2- \\ \end{array}$	H	1 631	слабая	1 648	сильная	+17	
3	п-CH=CH ₂	п- Cl	1 627	сильная	1 669	сильная	+42	
4	п-CH ₂ -CH ₃	п- Cl	1 630	сильная				0,227
5	$\begin{array}{c} п-CH-CH_2- \\ \end{array}$	п- Cl	1 630	сильная	1 670	средняя	+40	
6	п-CH=CH ₂	п-NO ₂	1 602	слабая	1 651	сильная	+49	
7	п-CH ₂ -CH ₃	п-NO ₂	1 605	слабая				0,778
8	$\begin{array}{c} п-CH-CH_2- \\ \end{array}$	п-NO ₂	1 603	слабая	1 648	средняя	+45	
9	п-CH=CH ₂	п- N(CH ₃) ₂	1 612	слабая	1 622	средняя	+10	
10	п-CH ₂ -CH ₃	п- N(CH ₃) ₂	1 618	слабая	1 618	средняя		-0,83
11	$\begin{array}{c} п-CH-CH_2- \\ \end{array}$	п- N(CH ₃) ₂	1 623	слабая	1 633	средняя	+10	

Анализ координационных чисел для меди (таблица 5) показал, что часть значений, завышена. Для меди комплексообразование с участием шести лигандов затруднено в результате стерических препятствий. Предположено строение комплекса меди с двумя или максимум четырьмя молекулами

азометина (мономеры с $R_2 - n, Cl, NO_2, N(CH_3)_2$; полимеры с $R_2 - Cl, N(CH_3)_2$). Завышение величины p для полимеров можно объяснить неполным проникновением ионов меди внутрь молекулы полимера.

Установлено, что наибольшее влияние на положение полосы поглощения $\nu_{C=N}$ оказывают заместители, находящиеся в бензилиденовой компоненте (среди заместителей, находящихся в бензилиденовой компоненте, наибольшее влияние оказывают Cl и NO_2). Переход же от винильной группы к полимерной цепочке в аминной части молекулы практически не сказывается на положении полосы $\nu_{C=N}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тицкий Г. Д. Энтальпия и энтропия активации образования бензилиденанилинов в толуоле и в присутствии уксусной кислоты [Текст] / Г. Д. Тицкий, З. З. Малинина // Химическая термодинамика и кинетика : сборник докладов Международной научной конференции в рамках Международного года химии, объявленного Генеральной Ассамблеей ООН ; 16–18 мая 2011 г., г. Донецк. – Донецк : ДНТУ, 2011. – С. 89.
2. Тицкий Г. Д. Кинетические исследования реакции образования полиазометиннов в диметилформамиде [Текст] / Г. Д. Тицкий, З. З. Малинина // Химическая термодинамика и кинетика : материалы второй Международной научной конференции. – Донецк : ДонНУЭТ, 2012. – С. 59–60.
3. Тицький Г. Д. Кінетика і механізм каталізованого оцтовою кислотою утворення бензиліденанілінів [Текст] / Г. Д. Тицький, З. З. Малиніна // Химическая термодинамика и кинетика : материалы III Международной конференции. – Великий Новгород : НовГУ, 2013. – С. 167–168.
4. Тицкий Г. Д. Влияние заместителей на константы скорости реакции образования бензилиденанилинов в бензоле [Текст] / Г. Д. Тицький, З. З. Малинина // Химическая термодинамика и кинетика : материалы пятой Международной конференции ; 25–29 мая 2015 г., г. Великий Новгород / М-во образования и науки РФ, Новгородский гос. ун-т им. Ярослава Мудрого, Донецкий нац. технический ун-т, Донецкий нац. ун-т. – Великий Новгород : Новгородский гос. ун-т им. Ярослава Мудрого, 2015. – С. 133.
5. Доња, А. П. Использование структурно-окрашенных полимеров для декоративной отделки поверхности строительных материалов [Текст] / А. П. Доња, З. З. Малинина, С. И. Сохина // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве : тез. докл. II Республ. науч.-техн. конф. – Харьков : [б. и.], 1987. – Ч. 2. – С. 20–22.

Получено 07.12.2018

З. З. МАЛІНІНА ^a, О. М. ШЕВЧЕНКО ^a, Ю. Ю. МАЛІНІН ^b ВІЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БЕНЗИЛІДЕНАНІЛІНІВ ТА ЇХ ПОЛІМЕРНИХ АНАЛОГІВ В ОРГАНІЧНОМУ РОЗЧИННИКУ

^a ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури», ^b Донецьке обласне клінічне територіальне медичне об'єднання, Донецьк

Аноатація. Вивчено фізико-хімічні характеристики мономерних азометинів, їх полімерних аналогів і низькомолекулярних модельних сполук, отриманих на основі заміщених ароматичних амінів і альдегідів в неводних розчинниках: основність, повна обмінна ємність за воднем, ІЧ- і УФ-спектри, здатність до комплексоутворення. Виміряні pK_a методом напівнейтралізації в диметилформаміді. Досліджено електронні ефекти, вплив замісників на характеристики азометинів за допомогою σ -постійних Джаффе; встановлено кореляційні залежності. Визначена повна обмінна ємність поліазометинів за воднем (POE_{H^+}) методом зворотного потенціометричного титрування, встановлені кореляційні залежності POE_{H^+} від σ -констант замісників. Вивчено УФ- та ІЧ-спектри моно- і поліазометинів і їх комплексів з іонами Cu^{2+} . Встановлено особливості впливу замісників на положення смуг поглинання в УФ-та ІЧ-спектрах.

Ключові слова: азометин, поліазометин, низькомолекулярні модельні сполуки, неорганічний розчинник, УФ- та ІЧ-спектри, основність, POE (повна обмінна ємність), комплексоутворення.

ZINAIDA MALININA ^a, OLGA SHEVCHENKO ^a, YURIY MALININ ^a
DETERMINATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF
BENZYLIDENANILINES AND THEIR POLYMER ANALOGUES IN ORGANIC
SOLVENTS

^a Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b Donetsk Regional Clinical Territorial Medical Association, Donetsk

Abstract. The physicochemical characteristics of monomeric azomethins, their polymer analogs and low molecular weight model compounds were studied. Derived from substituted aromatic amines and aldehydes in non-aqueous solvents: basicity, full exchange capacity for hydrogen, IR and UV spectra, and ability to complex. Measured pKa by semi-neutralization in dimethylformamide. Electronic effects are investigated. The effect of substituents on the characteristics of azomethins using σ -constant Jaffe; it has been established correlation dependences. The total exchange capacity of polyazomethines for hydrogen (POE_N^+) was determined by the method of inverse potentiometric titration; the correlation dependences of POE_N^+ on the σ -constants of the substituents were established. The UV and IR spectra of mono- and polyazomethines and their complexes with Cu^{2+} ions were studied. The features of the influence of substituents on the position of the absorption bands in the UV and IR spectra are established.

Key words: azomethines, polyazomethines, low molecular weight model compounds, inorganic solvent, UV- and IR-spectra, basicity, OEE, complexation.

Малинина Зинаида Захаровна – кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих хромофорные группы.

Шевченко Ольга Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих ингибирующие группы.

Малинин Юрий Юрьевич – кандидат медицинских наук, врач высшей категории Донецкого клинического территориального медицинского объединения. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования совокупности факторов (в частности, химических), влияющих на образование раковых опухолей.

Малініна Зінаїда Захарівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри прикладної хімії ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: теоретичні та експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей і хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються в будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять хромофорні групи.

Шевченко Ольга Миколаївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної хімії ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження фізико-хімічних властивостей та хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються у будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять інгібуючі угруповання.

Малінін Юрій Юрійович – кандидат медичних наук, лікар вищої категорії Донецького клінічного територіального медичного об'єднання. Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження сукупності факторів (зокрема, хімічних), що впливають на утворення ракових пухлин.

Malinina Zinaida – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physical and chemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds, which includes chromophoric groups.

Shevchenko Olga – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physicochemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds including inhibitory groups.

Malinin Yuriy – Ph. D. (Medical Sciences), doctor of the highest category of the Donetsk Regional Clinical Territorial Medical Association. Scientific interests: theoretical and experimental investigations the combination of factors (eg, chemical) that affect the formation of cancerous tumors.