

УДК 547.541

**З. З. МАЛИНИНА<sup>а</sup>, О. Н. ШЕВЧЕНКО<sup>а</sup>, Ю. Ю. МАЛИНИН<sup>б</sup>**<sup>а</sup> ГОУ ВПО «Донецкая национальная академия строительства и архитектуры», <sup>б</sup> 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  $\sigma$ -постоянных Джаффе; установлены корреляционные зависимости. Определена полная обменная ёмкость полиазометинов по водороду ( $\text{ПОЕ}_{\text{H}^+}$ ) методом обратного потенциометрического титрования, установлены корреляционные зависимости  $\text{ПОЕ}_{\text{H}^+}$  от  $\sigma$ -констант заместителей. Изучены УФ- и ИК-спектры моно- и полиазометинов и их комплексов с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . 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  $\sigma$ -констант Джаффе (табл. 2).

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

R <sub>1</sub> \ R <sub>2</sub>	pKa		
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CH=CH <sub>2</sub>	-CH-CH <sub>2</sub> -
n-NO <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	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

R<sub>1</sub> = n-NO<sub>2</sub>; n-Cl; H; n-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = -CH-CH<sub>2</sub>-; -CH=CH<sub>2</sub>; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

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 электронодонорного 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<sub>n</sub>-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<sub>н+</sub>). 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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	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 – NO<sub>2</sub> и n – N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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 Cu<sup>2+</sup> спектрофотометрическим методом в растворах ДМФА при концентрации полимеров от 5,7·10<sup>-4</sup> до 4,56·10<sup>-3</sup> М. В случае комплексов азометинов с ионами Cu<sup>2+</sup> записаны дифференциальные спектры поглощения при широком изменении концентрации Cu<sup>2+</sup> (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 NO<sub>2</sub> – 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(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – группы в альдегидную компоненту существенно меняет характер кривых поглощения. В этом случае наблюдается наибольшее приближение к компланарности, причем длинноволновая полоса является батохромно смещенной K<sub>6</sub> – полосой, аналогичной полосам  $\pi - \pi^*$  перехода в XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – CH = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = H; N(Me)<sub>2</sub>; NO<sub>2</sub>). 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

$R = \text{NO}_2$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$  на спектрофотометре UR – 20, в области  $400 - 5000 \text{ см}^{-1}$  на призмах NaCl и LiF. Спектры снимались в таблетках с бромистым калием. Частоты характеристических колебаний  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{NO}_2$  – групп изученных соединений представлены в таблице 4.

Сопоставлением характеристических частот установлено, что полосы поглощения группы  $\text{C} = \text{N}$

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

№ п/п	Соединение	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{NO}_2}$ , $\text{см}^{-1}$	
			симметр.	ассим.
1	$\text{п-С}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_5$	1 643		
2	$\text{п-С}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{Cl-п}$	1 630		
3	$\text{п-С}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	1 605	1 328	1 530
4	$\text{п-С}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-п}$	1 618		
5	$\text{п-CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_5$	1 616		
6	$\text{п-CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{Cl-п}$	1 627		
7	$\text{п-CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	1 602	1 348	1 527
8	$\text{п-CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-п}$	1 612		
9	$\text{п-CH}_2 - \text{CHC}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_5$	1 631		
10	$\text{п-CH}_2 - \text{CHC}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{Cl-п}$	1 630		
11	$\text{п-CH}_2 - \text{CHC}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	1 603	1 550	1 530
12	$\text{п-CH}_2 - \text{CHC}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-п}$	1 623		

слабо зависят от природы заместителя в аминной компоненте у азометинов, замещенных в бензилиденовом кольце хлором, нитро – или диметиламиногруппой в п – положении к азометиновой группировке. Переход от этила к винилу и к полимерной матрице в аминном кольце приводит к незначительному сдвигу максимума полосы  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ : 1605, 1 602, 1603  $\text{см}^{-1}$  – соединения с нитрогруппой (3, 7, 11); 1 630, 1 627, 1 630  $\text{см}^{-1}$  – соединения с хлор-заместителем (2, 6, 10); 1 618, 1 621, 1 613  $\text{см}^{-1}$  – соединения с диметиламиногруппой (4, 8, 12). Наиболее существенные сдвиги полос наблюдаются только у соединений 1, 5, 9, у которых в бензилиденовом кольце отсутствует заместитель. Бензилиден – п-аминостирол имеет довольно низкое значение максимума полосы поглощения  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ , равное 1 616  $\text{см}^{-1}$ . Замена винильного радикала на этильный приводит к смещению максимума до 1 643  $\text{см}^{-1}$ . У соответствующего полимерного аналога полоса поглощения имеет максимум при 1 631  $\text{см}^{-1}$ . Следовательно, введение заместителя в п-положение бензилиденового кольца (Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) уменьшает степень сдвига полосы  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  при переходе от винильного мономера соответственно к полимераналогу 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-п-аминостирола к п-хлорбензилиден-п-аминостиролу приводит к увеличению частоты  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  от 1 616 до 1 627  $\text{см}^{-1}$ , а с переходом к п-диметилмино- и п-нитробензилиден-п-аминостиролу частота колебаний уменьшается до 1 612 и 1 602  $\text{см}^{-1}$  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 бензилиденовому ядру азометинов 1 и 9. Введение заместителя в п-положение бензольного кольца бензилиденовой 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 п-положение бензилиденовой компоненты локализует сопряжение только на этой компоненте и нарушает общую цепь сопряжения. Вероятно, по этой причине варьирование заместителей в п-положении аминной компоненты слабо отражается на положении максимума поглощения  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ . Следовательно, отсутствие локализации сопряжения на бензилиденовой 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 <sub>2</sub> O), г	m(Cu), г	M <sub>L</sub>	n
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>					
1	-CH=CH <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	0,4335	0,0489	0,04346	250,30	2,0110
6	$\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\   \end{array}$	NO <sub>2</sub>	0,3238	0,0115	0,01020	250,30	7,5800
7	-CH=CH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2680	0,0306	0,02720	248,30	1,9900
8	$\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\   \end{array}$	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	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<sub>L</sub> – молярная масса лиганда (азометина), г·моль<sup>-1</sup>; 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 <sup>-1</sup>	Интенсивность	$\nu_{компл.}$ , см <sup>-1</sup>	Интенсивность	$\Delta\nu_{компл.}$ , см <sup>-1</sup>	$\sigma_R$
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>						
1	п-CH=CH <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	п- Cl	1 627	сильная	1 669	сильная	+42	
4	п-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	п-NO <sub>2</sub>	1 602	слабая	1 651	сильная	+49	
7	п-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	п-NO <sub>2</sub>	1 605	слабая				0,778
8	$\begin{array}{c} п-CH-CH_2- \\   \end{array}$	п-NO <sub>2</sub>	1 603	слабая	1 648	средняя	+45	
9	п-CH=CH <sub>2</sub>	п- N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 612	слабая	1 622	средняя	+10	
10	п-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	п- N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 618	слабая	1 618	средняя		-0,83
11	$\begin{array}{c} п-CH-CH_2- \\   \end{array}$	п- N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	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 полиазометин 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 <sup>a</sup>, О. М. ШЕВЧЕНКО <sup>a</sup>, Ю. Ю. МАЛІНІН <sup>b</sup> ВІЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БЕНЗИЛІДЕНАНІЛІНІВ ТА ЇХ ПОЛІМЕРНИХ АНАЛОГІВ В ОРГАНІЧНОМУ РОЗЧИННИКУ

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

**Анотація.** 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  $\sigma$ -постійних Джаффе; встановлено кореляційні залежності. Визначена повна обмінна ємність поліазометинів за воднем ( $POE_{H^+}$ ) методом зворотного потенціометричного титрування, встановлені кореляційні залежності  $POE_{H^+}$  від  $\sigma$ -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 <sup>a</sup>, OLGA SHEVCHENKO <sup>a</sup>, YURIY MALININ <sup>a</sup>  
DETERMINATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF  
BENZYLIDENANILINES AND THEIR POLYMER ANALOGUES IN ORGANIC  
SOLVENTS

<sup>a</sup> Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>b</sup> 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  $\sigma$ -constant Jaffe; it has been established correlation dependences. The total exchange capacity of polyazomethines for hydrogen ( $\text{POE}_N^+$ ) was determined by the method of inverse potentiometric titration; the correlation dependences of  $\text{POE}_N^+$  on the  $\sigma$ -constants of the substituents were established. The UV and IR spectra of mono- and polyazomethines and their complexes with  $\text{Cu}^{2+}$  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 ДОУ 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 ДОУ 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.