

Таблиця 2

Результати визначення добуток розчинностей діетилдитіокарбамату цинку за відхиленням кривої титрування від лінійності ( $p=0.95$ )

Введено $Zn^{2+}$ , мкг	$p \overline{DP}$	$p \overline{DP}$	s	$p \overline{DP} \pm \frac{ts}{\sqrt{5}}$
130	15.78 15.84 15.91 15.95 16.06 16.20	15.96	0.15	$15.96 \pm 0.07$

### РЕЗЮМЕ

Показано, що можливе кількісне визначення  $Zn^{2+}$  амперометричним титруванням розчином діетилдитіокарбамату натрію на фоні концентрованого хлориду калію. Запропоновані два способи визначення добутку розчинності діетилдитіокарбамату цинку.

### РЕЗЮМЕ

Показано, что возможно количественное определение  $Zn^{2+}$  амперометрическим титрованием раствором диэтилдитиокарбамата натрия на фоне концентрированного хлорида калия. Предложены два способа определения произведения растворимости диэтилдитиокарбамата цинка.

### SUMMARY

Possible quantitative definition  $Zn^{2+}$  amperometric titration by solution of diethyldithiocarbamate sodium on a background of concentrated chloride potassium is shown. Two methods of definition of solubility product constant of diethyldithiocarbamate Zincum are offered.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Бьрко В.М. Дитиокарбаматы. М.:Наука, 1984. – 342 с.
2. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах//Журн. анал. химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 4. – С.384-397.
3. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М. Способ применения меди и цинка при их совместном присутствии. А.с.971798(1982)/Б.И. – 1982. – №41
4. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. Частина 2. К.:Пед. преса, 2000. – 784 с.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1998. – 773 с.

Поступило до Редакції 17.09.2002 р.

**Н.А. Василишин, В.П. Бодров, І.М. Грод\***  
**Тернопільська державна медична**  
**академія ім. І.Я. Горбачевського**  
**\*Тернопільський державний педагогічний**  
**університет ім. Володимира Гнатюка**

УДК 541.122.3

## ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА РОЗЧИННІСТЬ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛУ

2,6-Ди-трет-бутилфенол (2,6ДТБФ) є важливим проміжним продуктом в синтезі антиоксидантів, реакція конденсації 2,6ДТБФ з формальдегідом лежить в основі промислового одержання відомого антиоксиданта 4,4-метилен-біс(2,6-ди-трет-бутилфенолу), однак фізико-хімічні властивості цього діалкілфенолу, в тому числі розчинність, вивчені недостатньо.

Метою даної роботи було встановлення залежності між властивостями середовища і розчинністю, а також розрахунок ентальпій розчинення 2,6ДТБФ в органічних розчинниках.

Одержані дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність розчинності 2,6-ди-трет-бутилфенолу від сталих характеристик розчинників при 298 К

Розчинник	Мольна частка 2,6ДТБФ	Сталі розчинників			
		Полярність Y	Поляризованість P	Електрофільність E	Нуклеофільність B
Метанол	0.270	0.4774	0.27671	14.9	218
Етанол	0.442	0.4698	0.29908	11.6	235
Пропанол-2	0.467	0.4601	0.30961	8.7	236
Толуол	0.801	0.2395	0.38285	1.3	58
Тетрахлорметан	0.792	0.2261	0.36152	(0)	0

Перш за все привертає увагу дуже висока мольна частка розчиненої речовини, хоча 2,6ДТБФ має велику молярну масу. Розчинність у полярних розчинниках (спиртах) менша, ніж у неполярних (толуол, тетрахлорметан), і збільшується при зростанні довжини вуглеводневого радикалу, зв'язаного з гідроксильною групою.

З точки зору формального підходу зручно розрізняти два класи типів взаємодії між розчиненою речовиною і середовищем. З одного боку, розчинник – це однорідне та ізотропне середовище, що характеризується певними макроскопічними показниками (діелектрична проникність  $\epsilon$ , показник заломлення  $n$ ). Взаємодію між розчиненою речовиною і таким модельним середовищем прийнято називати неспецифічною сольватацією, оскільки при цьому не враховуються конкретні особливості молекул розчинника [1].

З іншого боку, можна вважати, що молекули розчинника утворюють з частинками розчиненої речовини ті чи інші комплекси за рахунок акцепторно-донорної або електростатичної взаємодії. Така сольватаційна взаємодія дістала назву специфічної сольватації. Якщо спростити проблему і звести всю специфічну сольватацію до утворення водневих або аналогічних їм акцепторно-донорних зв'язків між молекулами розчинника і розчиненої речовини, то можна вважати, що здатність розчинників до специфічної сольватації обумовлена двома властивостями - загальними кислотністю (електрофільністю) і основністю (нуклеофільністю) розчинників. Що стосується неспецифічної сольватації, то з точки зору електростатичного підходу, вона також виражається двома незалежними властивостями середовища, вираженими через відповідні функції від діелектричної проникності і показника заломлення. У формальному підході, розвинутому Коппелем і Пальмом [2], кожна з перерахованих властивостей середовища зв'язується з відповідним формальним типом взаємодії між розчинником і розчиненою речовиною.

В зв'язку з цим для кількісного аналізу сольватаційних ефектів досліджених розчинників було використано чотирьохпараметрове рівняння Коппеля-Пальма, яке враховує неспецифічну (полярність та поляризованість) і специфічну (електрофільність та основність) сольватацію:

$$N_B = N_0 + yY + pP + eE + bB \quad (1)$$

В цьому рівнянні: Y та P - відповідно полярність і поляризованість розчинників, які виражені функціями від діелектричної проникності  $[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$  та показника заломлення  $[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]$ ; E і B – емпіричні параметри електрофільності та основності розчинників відповідно;  $N_0$  – розчинність у газовій фазі; у, р, е і b – коефіцієнти, що характеризують чутливість розчинності до відповідного параметру. Кореляційна залежність мольної частки розчиненої речовини ( $N_B$ ) добре описується рівнянням:

$$N_B = 2.64 - 12.58 Y + 2.75 P + 0.0469 E + 0.00997 B \quad (2)$$

$n = 5, r = 0.9999$

Часткові коефіцієнти кореляції за окремими параметрами відповідно дорівнюють:  $r_1 = 0.9572$ ,  $r_2 = 0.9843$ ,  $r_3 = 0.9891$ ,  $r_4 = 0.9256$  ( $r_1, r_2, r_3$  і  $r_4$  - часткові коефіцієнти кореляції величини розчинності

відповідно від функцій Y, P, E і B). Від'ємні значення коефіцієнтів регресії при параметрах Y, E і B вказують на те, що розчинність 2,6ДТБФ зменшується при збільшенні специфічної сольватації і полярності розчинника. Додатне значення коефіцієнта регресії при параметрі P показує, що розчинність збільшується при збільшенні поляризованості розчинника і неспецифічної сольватації.

Дійсно, якщо при розчиненні за рахунок водневих зв'язків утворюються стійкі сольвати, то кількість незв'язаного розчинника зменшується, що може призвести до зменшення розчинності, особливо, коли мольна частка розчиненої речовини велика.

Так як коефіцієнти регресії не дають можливості оцінити значимість окремих параметрів, для оцінки їх впливу на розчинність були розраховані кореляційні характеристики трьохпараметрових рівнянь, в яких по чергово виключені окремі складові, тобто, один з параметрів прирівнювався до нуля:

$$N_B = -0.0547 + 2.32 P - 0.0206 E + 2.4 \cdot 10^{-5} B \quad (3)$$

$$n = 5, r = 0.9951$$

$$N_B = 3.024 - 9.72 Y + 0.018 E + 7.64 \cdot 10^{-3} B \quad (4)$$

$$n = 5, r = 0.9932$$

$$N_B = 0.947 - 4.24 Y + 2.22 P + 3.39 \cdot 10^{-3} B \quad (5)$$

$$n = 5, r = 0.9971$$

$$N_B = -0.036 - 4.03 \cdot 10^{-3} Y + 2.275 P - 0.02055 E \quad (6)$$

$$n = 5, r = 0.9943$$

Виходячи з рівнянь (3-6), виключення будь-якого параметру зменшує коефіцієнт кореляції від величини 0.9999, що означає неможливість нехтування жодним з параметрів. Найменші часткові коефіцієнти кореляції мають параметри Y (0.9572) та B (0.9256). При виключенні цих двох параметрів рівняння має вигляд:

$$N_B = -0.389 + 2.28 P - 0.0205 E \quad (7)$$

$$n = 5, r = 0.9955$$

Таким чином, коефіцієнт кореляції збільшується. Після виключення з розгляду, у відповідності з рекомендаціями ІУРАС, малозначущих членів рівняння (полярності та нуклеофільності) і переходу до двохпараметрових функцій встановлено, що вплив розчинників на розчинність 2,6ДТБФ обумовлений, в основному, поляризованістю і електрофільністю, і з достатньою точністю описується рівнянням (7).

У табл. 2 наведені експериментальні дані залежності розчинності 2,6ДТБФ від температури у полярних і неполярних розчинниках. При зменшенні температури від 298 до 263 К розчинність у полярних розчинниках зменшується у 5 – 6 разів, а у неполярних розчинниках (толуол, тетрахлорметан) - у 2.2 – 2.3 рази.

Як видно з рис. 1-3, отримані результати підпорядковуються рівнянню Шредера - Ле Шательє (в координатах  $\ln N_B - 1/T$  добре лягають на пряму лінію), що дало можливість визначити ентальпії розчинення за тангенсом кута нахилу прямих (табл. 3).

Таблиця 2

Залежність розчинності 2,6ДТБФ у полярних і неполярних розчинниках від температури

Температура, К	Мольна частка 2,6ДТБФ в розчині				
	метанолу	етанолу	пропанолу-2	тетрахлорметану	Толуолу
263	0.0513	0.0741	0.0803	0.353	0.347
268	0.0661	0.0942	0.105	0.407	0.414
273	0.0976	0.115	0.136	0.435	0.493
278	0.126	0.152	0.169	0.515	0.551
283	0.150	0.170	0.194	0.592	0.638
288	0.177	0.203	0.317	0.652	0.665

293	0.239	0.254	0.383	0.731	0.736
298	0.270	0.442	0.467	0.792	0.801

Таблиця 3

Теплота розчинення 2,6ДТБФ

Розчинник	Метанол	Етанол	Пропанол-2	Толуол	Тетрахлорметан
$\Delta H$ , кДж/моль	28.2	32.0	36.4	16.0	15.4

Як свідчать дані табл. 3, розчинність 2,6ДТБФ у всіх розчинниках є процесом ендотермічним ( $\Delta H > 0$ ). При збільшенні теплоти сольватації ендотермічність процесу розчинення повинна зменшуватися. Для полярних розчинників здатність до сольватації визначається величиною електрофільності  $E$ . Як видно з рис. 4, при збільшенні електрофільності в ряду пропанол-2, етанол, метанол ендотермічність процесу розчинення лінійно зменшується.

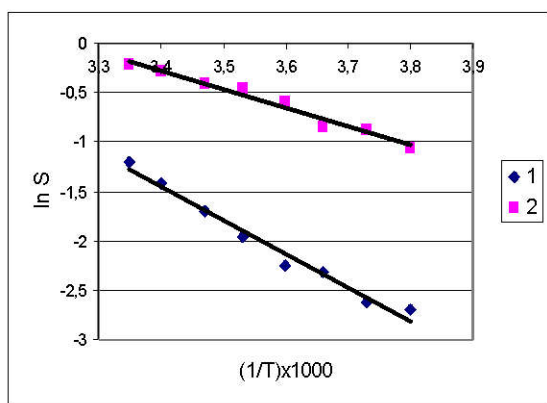


Рис 1. Залежність логарифма розчинності 2,6ДТБФ в метанолі (1) та толуолі (2) від зворотної температури.

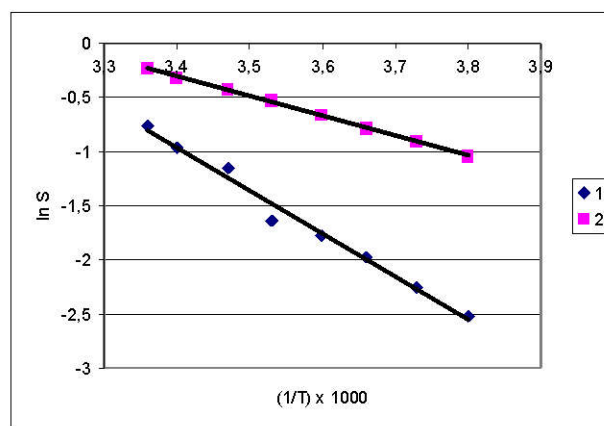


Рис. 3. Залежність логарифма розчинності 2,6ДТБФ в пропанолі-2 (1) та тетрачлорметані (2) від зворотної температури.

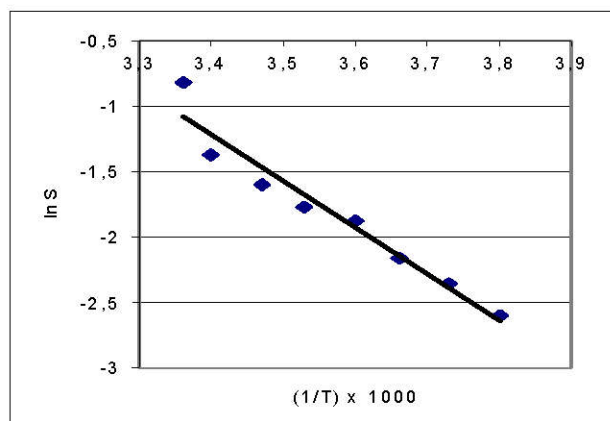


Рис. 2. Залежність логарифма розчинності 2,6ДТБФ в етанолі від зворотної температури.

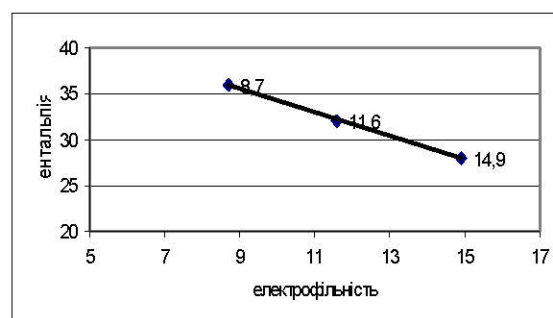


Рис. 4. Залежність ентальпії розчинення від електрофільності розчинників: 8,7 – пропанол-2; 11,6 – етанол; 14,9 – метанол.

Теплота розчинення у неполярних розчинниках майже у 2 рази менша, ніж у полярних. Оскільки, електрофільність і нуклеофільність  $CCl_4$  дорівнює нулю, то на перший план виходить такий фактор, як поляризованість розчинника. І дійсно, існує кореляція між поляризованістю Р толуолу і  $CCl_4$  (відповідно 0.38285 та 0.36152) та теплотами розчинення (16.0 та 15.4).

#### Експериментальна частина

2,6ДТБФ очищали перекристалізацією, розчинники очищали за стандартними методиками [3].

Розчинність вивчали методом ізотермічного насичення [4]. Математичну обробку експериментальних даних проводили згідно [5].

#### РЕЗЮМЕ

*Встановлено залежність між властивостями середовища і розчинністю 2,6-ди-трет-бутилфенолу. Розраховано ентальпії розчинення діалкілфенолу в метанолі, етанолі, пропанолі-2, толуолі та тетрахлорметані.*

#### РЕЗЮМЕ

*Установлена зависимость между свойствами среды и растворимостью 2,6-ди-трет-бутилфенола. Вычислены энтальпии растворения диалкилфенола в метаноле, этаноле, пропанолі-2, толуоле и тетрахлорметане.*

#### SUMMARY

*It was determined that dependence between properties of medium and solubility of 2,6-di-tert-butylphenol. The enthalpy of dialkilphenol in methanol, ethanol, propanol-2, toluol, tetrachlormethan was counted.*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Пальм В. А. Основы количественной теории органически реакций. Л.: Химия, 1977. – 360 с.
2. Коппель И. А., Пальм В. А. // Реакц. способн. орг. соед. – 1971. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 291-295.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 275 с.
4. Городецкий Е. Т., Гарун Я. Е. Исследование растворимости п-крезола в некоторых органических растворителях. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1977. – № 11. – С. 31, 32.
5. Янчук Н. И., Грод И. Н. Влияние среды на некаталитическое образование тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70. – Вып. 9. – С. 1499-1502.

*Поступило до Редакції 21.11.2002 р.*

**М.І. Янчук, Л.М. Іванець, С.М. Янчук**

УДК 547.234.1:547.241:541.127

## ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ ПІКРИЛГІДРАЗІДІВ

Вплив середовища на реакції нуклеофільного ароматичного заміщення в ряду активованих похідних бензолу і заміщених гідразину до сьогоденішнього часу не досліджено.

В зв'язку з цим, а також з метою вивчення механізму сольватації нами досліджена кінетика реакцій гідразиду дифенілфосфінової кислоти з пікрилхлоридом в різних розчинниках (I-XVI) при 25°C (див. таблицю).

Нами встановлено, що реакція гідразиду дифенілфосфінової кислоти (XVII) з пікрилхлоридом (XVIII) у використаних розчинниках відбувається необоротно з утворенням відповідного пікрилгідразиду (XIX):