

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ДОБРИНСКАЯ, М. Б. НЕЙМАН, Л. Н. ПОЛКАНОВА и Р. В. ПРОЦЕНКО

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ФУРФУРОЛА В ЩЕЛОЧНЫХ  
И КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 12 X 1948)

Изучая в 1938 г. электровосстановление непредельных альдегидов на ртутном капельном катоде, мы заметили, что акролеин, кротоновый альдегид и цитраль образуют различные полярнографические волны в кислых и щелочных растворах. В некоторой сравнительно узкой области  $\text{pH} = 5 - 7$  эти различные волны можно наблюдать на одной и той же полярограмме, причем сумма их высот сохраняет постоянное значение. При изменении  $\text{pH}$  одна из волн закономерно увеличивается, а другая уменьшается.

Получается впечатление, что непредельные альдегиды с сопряженной системой связей  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  могут существовать в двух формах, одна из которых стабильна в кислых, а другая — в щелочных растворах. Эта точка зрения была нами изложена в 1940 г. (1).

Мы предложили назвать эти формы непредельных альдегидов  $\alpha$ - и  $\beta$ -формами и показали (2), что между ними существует термодинамическое равновесие, описываемое формулой:

$$K = \frac{\alpha}{\beta [\text{H}^+]^2} \quad (1)$$

Указанное свойство непредельных альдегидов нам удалось применить в ряде случаев, например для качественного и количественного определения акролеина в глицерине, для определения цитраля в цитронеллале, кротонового альдегида в дивиниле и в продуктах окисления псевдобутилена (3).

С. А. Ермолаева и И. А. Коршунов (4) показали, что и в случае гетероциклических альдегидов с сопряженными связями, например в буферных растворах фурфурола, полярнографический метод позволяет наблюдать две различных волны в кислых и в щелочных растворах, что можно объяснить существованием равновесия  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм. Константы  $\alpha - \beta$  равновесия, вычисленные при помощи приведенной выше формулы, сопоставлены в табл. 1.

Недавно нам удалось показать, что в растворах бензальацетона, окиси мезитила и других кетонов с сопряженными связями также наблюдается равновесие  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм, константа которого зависит от температуры.

Так как на существование в растворах двух форм непредельных альдегидов и кетонов до сих пор дает указание только полярнографический метод, нам казалось целесообразным сделать попытку доказать реальность существования различных форм непредельных альдегидов каким-нибудь другим методом.

Таблица 1  
Константы равновесия  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм  
непредельных альдегидов

Альдегид	T, °C	K · 10 <sup>-10</sup>
CH <sub>2</sub> = CH — CHO . . . . .	17	6
CH <sub>3</sub> — CH = CH — CHO . . .	17	9
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CHO} \end{array} \dots$	17	33
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} - \text{CH} \\    \quad    \\ \text{CH} \quad \text{C} - \text{CHO} \end{array} \dots$	14	50

В настоящей работе мы исследовали спектры поглощения фурфуrolа — одного из представителей альдегидов с интересующей нас системой связей.

Мы надеялись, что переход  $\alpha$ -формы в  $\beta$ -форму при подщелачивании раствора скажется на характере спектра поглощения в ультрафиолетовой области.

Фурфурол, применявшийся для опытов, подвергался многократной перегонке с дефлегматором. После очистки он имел т. кип. 162°/760 мм.  $d_4^{20} = 1,157$  и  $n_D = 1,525$  хорошо совпадали с табличными данными и характеризовали чистоту препарата.

Спирт очищался перегонкой и проверялся на оптическую прозрачность путем съемки спектров поглощения.

Буферные растворы мы приготовляли из 0,1 N спиртовых растворов уксусной кислоты и едкого натра. Их pH мы измеряли при помощи водородного электрода и потенциометрической установки. Характеристика некоторых растворов из числа применявшихся нами приведена в табл. 2.

Таблица 2  
Характеристика некоторых  
спиртовых буферных растворов

№ раствора	0,1 N CH <sub>3</sub> COOH, мл	0,1 N NaOH, мл	pH
1	100	0	2,75
2	100	20	3,99
3	100	50	4,60
4	100	95	5,95
5	100	98	6,65
6	100	99	7,75
7	100	100	8,65
8	100	101	9,65

Спектр поглощения растворов фурфуrolа описан Анри (5), который считает, что фурфурол в спиртовых растворах имеет две полосы поглощения — в области 2700 Å (поглощение связей C=C) и в области 3400 Å (поглощение CO). Нам удалось показать, что работа Анри содержит ошибку и что нейтральные спиртовые растворы фурфуrolа имеют только одну полосу поглощения, максимум которой лежит около 2700 Å.

Спектры мы снимали на спектрографе Цейсса. Источником света служила водородная трубка системы Остроумова (6). Растворы фурфурола помещались в сосуд из нержавеющей стали с кварцевыми окнами, переменное расстояние между которыми можно было измерять с точностью до 0,02 мм.

Специальными опытами мы доказали, что к спиртовым растворам фурфурола применим закон Ламберта — Бера и, следовательно, коэффициент поглощения  $\epsilon$  может быть рассчитан по формуле:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl}, \quad (2)$$

где  $I$  и  $I_0$  — интенсивности проходящего и падающего света,  $\epsilon$  — коэффициент поглощения,  $c$  — концентрация в мол/л и  $l$  — длина поглощающего слоя в см.

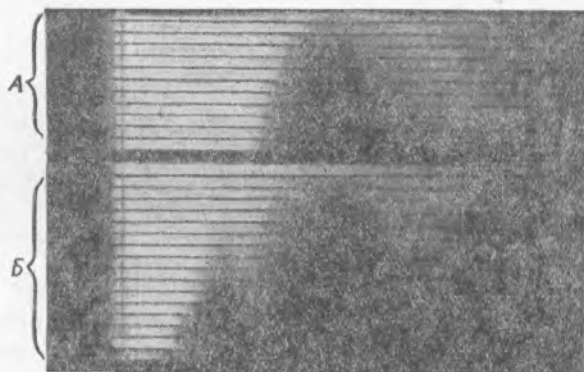


Рис. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов фурфурола: А — при рН=2,9; Б — при рН=12,8. Толщина слоя изменялась от 0,01 до 1 см

Спектры поглощения мы снимали на диапозитивных пластинках при постоянной величине экспозиции и постоянном режиме горения водородной трубки. От снимка к снимку изменялась длина поглощающего слоя  $l$ . В различных сериях опытов мы изменяли концентрацию раствора фурфурола от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  мол/л.

Если в спектрах найти места равного почернения, то для них  $I/I_0 = \text{const}$  и, следовательно,

$$\epsilon cl = \text{const} = k. \quad (3)$$

Если мы хотим вычислить относительные значения  $\epsilon$ , можно положить  $\lg k = 0$ . Определив таким образом  $\lg \epsilon$  для различных длин волн, можно построить кривую поглощения

$$\lg \epsilon = f(\lambda). \quad (4)$$

Большое число опытов, поставленных нами в спиртовых буферных растворах, рН которых изменялся от 2 до 5, показало, что в этих условиях фурфуrol имеет одну размытую полосу поглощения в области 2600—2900 Å. Эта полоса видна на рис. 1, где спектры А являются спектрами поглощения спиртовых растворов фурфурола при рН = 2,9.

Совсем другой вид имеет спектр поглощения растворов фурфурола в щелочной среде. В нижней части рис. 1 приведена группа спектров Б поглощения фурфурола в спиртовых растворах при рН = 12,8. Кроме уже известной нам полосы поглощения около 2700 Å, мы ясно различаем другую полосу поглощения в области 3300—3500 Å.

Мы определили при помощи формулы (3) относительные значения коэффициента поглощения  $\epsilon$  для кислых и щелочных растворов фурфурола. Полученные нами кривые  $\lg \epsilon = f(\lambda)$  изображены на рис. 2.

Как видно из этого рисунка, спектры поглощения фурфурола в кислой и щелочной среде сильно отличаются друг от друга, что свидетельствует о реальном существовании двух форм фурфурола, одна из которых преобладает в кислых, а другая — в щелочных растворах.

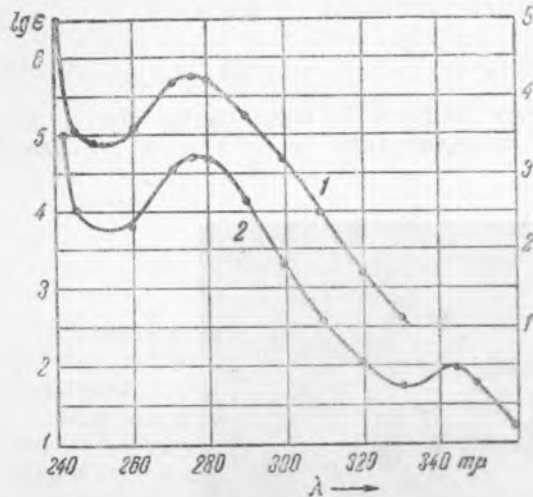


Рис. 2. Кривые поглощения фурфурола в спиртовых растворах при  $\text{pH}=2,9$  (кривая 1, шкала справа) и  $\text{pH}=12,8$  (кривая 2, шкала слева)

Тем самым теория равновесия  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм в растворах непредельных альдегидов и кетонов, предложенная для объяснения результатов полярографических исследований, получает новое подтверждение.

Следует отметить, что за последние годы за границей появились две работы, посвященные изучению спектров поглощения. В одной из этих работ (7) исследовалось влияние  $\text{NaOH}$  на спектры поглощения изомеров оксibenзальдегида и оксibenзофенона. В более поздней работе (8) также изучалось влияние добавки  $\text{NaOH}$  на спектры погло-

щения большого числа оксиальдегидов, оксикетонов и других производных фенола в спиртовых растворах. Авторы указанных работ экспериментировали в области  $\text{pH} \leq 11$  и заметили только незначительный сдвиг спектров поглощения в сторону более длинных волн.

Институт химии  
Горьковского государственного университета

Поступило  
9 X 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Б. Нейман, А. А. Добринская и М. И. Гербер, Тр. конференций по аналит. хим., М., 1943. <sup>2</sup> М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. аналит. хим., 2, 135 (1947). <sup>3</sup> А. А. Добринская и М. Б. Нейман, ДАН, 58, 1969 (1947). <sup>4</sup> С. А. Ермолаева и И. А. Коршунов, ЖОХ, 17, 181 (1947). <sup>5</sup> I. Bielecki u. V. Henri, Ber., 47, 169 (1914). <sup>6</sup> Б. А. Остроумов, ЖТФ, 10, 1477 (1940). <sup>7</sup> R. A. Morton and A. L. Stubbs, J. Chem. Soc., 1347 (1940). <sup>8</sup> H. W. Lemon, JACS, 69, 2998 (1947).