

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ

**ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ pH РАСТВОРОВ
НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 19 VII 1949)

Химическое воздействие ультрафиолетовых лучей на различные неорганические и органические вещества общеизвестно. Хорошо известно также применение облучения для превращения стереоизомеров из более устойчивых форм в менее устойчивые; таковы, например, случаи изомеризации фумаровой кислоты в малеиновую или аналогичные превращения син-антиизомеров у альд- и кетоксимов и т. п. В этих случаях мы имеем дело с преодолением затрудненного вращения по двойной связи.

Но как должны вести себя вещества, в молекулах которых имеются способные к вращению лишь части молекул, связанные простой связью? Кажется несомненным, что при действии ультрафиолетового света, поглотив некоторую энергию, такие соединения могут приобрести несколько иную, «закрученную» конфигурацию. После прекращения действия света эта неустойчивая конфигурация, благодаря «незатрудненному» вращению, практически тотчас же должна возвратиться в первоначальное, наиболее энергетически выгодное состояние. Таким образом, это временно возбужденное состояние может быть замечено только во время самого облучения.

Исходя из этого довольно примитивного представления, мы решили испытать, не будут ли меняться некоторые физико-химические константы веществ под действием ультрафиолетового света, если измерение вести во время облучения.

В качестве источника ультрафиолетового света нам служила обычная медицинская кварцевая лампа (120 в). Для изучения физико-химической константы мы избрали определение pH водных растворов различных веществ. В качестве инструмента был взят ламповый потенциометр ЛП-3 с чувствительностью 0,02 pH со стеклянным электродом. Сосудом для растворов служила небольшая кварцевая чашечка. Расстояние от кварцевой лампы около 30 см. Так как наши первоначальные опыты преследовали цель отметить лишь качественные изменения, то мы позволили себе не готовить точных растворов, заботясь только о том, чтобы они были пригодны для определения. Для случая трудно растворимых в воде веществ мы готовили раствор простым взбалтыванием с водой до видимого насыщения с последующим фильтрованием.

Дистиллированная вода, применяемая для растворов, имела pH = 7,2 при 25°. Испытание показало, что pH воды не менялась в сколь угодно заметной степени при экранировании или удалении лампы. У различных растворов соляной и серной кислот (pH = 1,3—2,0) также не наблюдалось никаких изменений в процессе облучения.

Когда же в качестве объектов были взяты водные растворы органических кислот, то оказалось, что многие из них при освещении кварцевой лампой тотчас же и очень заметно меняют рН.

Изменение рН растворов кислот (25°)

Таблица 1

| Кислота | рН | | | Δ |
|--|--------------|---------------|-------|-------|
| | до освещения | при освещении | экран | |
| Уксусная (2%) | 2,50 | 2,60 | 2,50 | +0,10 |
| Янтарная (2%) | 2,00 | 2,10 | 2,00 | +0,10 |
| Дифеновая (насыщ. раствор) | 2,87 | 3,00 | 2,90 | +0,10 |
| Салициловая (насыщ. раствор) | 3,00 | 3,10 | 3,00 | +0,10 |
| Молочная (2—3%) | 2,80 | 3,10 | 2,80 | +0,30 |
| Аминокислотная (5%) | 6,50 | 6,71 | 6,50 | +0,21 |
| Антралиловая | 4,00 | 4,20 | 4,00 | +0,20 |
| Бензойная | 3,60 | 3,60 | 3,60 | 0 |
| o-хлорбензойная | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 0 |
| Лимонная (10%) | 2,05 | 2,30 | 2,05 | +0,25 |
| Тетрахлорфталева | 2,60 | 2,60 | 2,60 | 0 |
| Сульфаниловая | 2,90 | 2,90 | 2,90 | 0 |
| Бензолсульфоная | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 0 |
| Винная (5%) | 1,40 | 1,30 | 1,30 | -0,10 |
| Фумаровая | 2,15 | 2,05 | 2,15 | -0,10 |

Как видно из табл. 1, главная масса кислот при облучении обратимо изменяет рН в сторону увеличения. Особенно высокий эффект отмечен у оксикислот. Раствор свежеприготовленной винной кислоты быстро изменил рН при облучении и при экранировании больше не менялся. У фумаровой кислоты при облучении усиливается кислотность. Но это не превращение по типу цис-изомеризации, так как изменение это полностью обратимо при экранировании. Ряд кислот, и это нам кажется примечательным, не показывает никакого изменения; к ним относятся те, в молекулах которых мало вероятны вращательные изменения конфигурации: бензойная, сульфаниловая, бензолсульфоная.

Испытание азотистых оснований показало следующее (табл. 2).

Таблица 2

| | рН | | | Δ |
|-------------------------------|--------------|---------------|-------|-------|
| | до освещения | при освещении | экран | |
| Аммиак (5%) | 11,65 | 12,00 | 11,70 | +0,30 |
| Этилендиамин (4%) | 11,35 | 11,60 | 11,35 | +0,25 |
| Пропилендиамин (4%) | 11,40 | 11,70 | 11,40 | +0,30 |
| Пиридин (50%) | 9,00 | 9,00 | 9,00 | 0 |

Бросается в глаза отсутствие эффекта у прочной симметричной молекулы пиридина.

Интересно было испытать поведение различных спиртов и других оксисоединений, поскольку оксикислоты показали значительный фотоэффект (табл. 3).

Опять нулевой эффект отмечается у таких симметричных соединений, как фенол и диоксан.

В наших опытах мы пока ограничились определением рН растворов, но, вероятно, можно будет найти и иные физико-химические свойства, которые позволят отмечать обратимые изменения веществ при облучении. Наши наблюдения, как видно из настоящего сообщения, имеют только качественный характер. Предстоит еще многое проверить и уточнить, прежде чем сделать окончательные выводы о причинах этого фотоэффекта. Однако уже сейчас можно отметить, что это явление,

Т а б л и ц а 3

| | рН | | | Δ |
|--------------------------------------|-------------------|--------------------|-------|-------|
| | до освеще- ния | при освеще- нии | экран | |
| Метиловый спирт (50%) | 7,60 | 8,00 | 7,70 | +0,40 |
| Этиловый спирт (50%) | 7,30 | 7,75 | 7,50 | +0,45 |
| Изоамиловый спирт (насыщ.) | 6,50 | 6,80 | 6,50 | +0,30 |
| Фенол (2%) | 7,50 | 7,50 | 7,50 | 0 |
| α-нафтол | 7,35 | 7,58 | 7,38 | +0,23 |
| Резорцин | 6,74 | 7,00 | 6,75 | +0,26 |
| Маннит (10%) | 7,00 | 7,35 | 7,00 | +0,35 |
| Сорбит (10%) | 7,50 | 7,80 | 7,50 | +0,30 |
| Глюкоза (20%) | 6,80 | 7,00 | 6,80 | +0,20 |
| Пикриновая кислота | 1,70 | 2,00 | 1,70 | +0,30 |
| Диоксан (50%) | 6,98 | 6,98 | 6,98 | 0 |
| Ацетон (50%) | 8,30 | 8,54 | 8,30 | +0,24 |

ранее, насколько нам известно, еще никем не отмеченное, представляет значительный интерес. С одной стороны, очевидно, что при определении некоторых физических свойств, проводимых с высокой точностью, следует принимать во внимание характер и степень освещенности исследуемых объектов. С другой стороны, этот фотоэффект должен быть учтен при различных исследованиях органических соединений, когда приходится на них воздействовать ультрафиолетовым светом. Ведь при этом воздействии мы имеем дело уже с молекулярно иной конфигурацией.

Отмеченное нами изменение водородного показателя растворов при облучении может также представить большой интерес для объяснения некоторых физиологических процессов у растений и животных.

Лаборатория органической химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 VII 1949