

Л. М. КУЛЬБЕРГ и Н. И. ДАВЫДОВА


**О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ АНАЛИТИКО-АКТИВНЫХ ГРУПП
НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 XII 1953)

В литературе под аналитико-активными понимают такие атомные группы в молекуле органического реактива, которые, не определяя механизма аналитического процесса, изменяют свойства конечного продукта реакции (окраску, растворимость и т. д.), оказывая тем самым существенное влияние на ее чувствительность (1).

В том случае, когда молекула реактива содержит позитивирующий или негативирующий ауксохром (или же когда в процессе реакции образуется подобная молекула), то чем большей полярностью обладает конечный продукт реакции, тем при прочих равных условиях он более интенсивно окрашен и, следовательно, сама реакция более чувствительна (2, 3).

Так как в первом приближении полярность одностипных соединений — конечных продуктов реакции — может быть оценена по величине дипольного момента ауксохрома, входящего в состав реактива, то представляется возможным предвидеть порядок изменения чувствительности аналитической реакции при последовательном использовании в качестве реактивов соединений, отличающихся друг от друга величиной дипольного момента ауксохромного заместителя.

Если рассматривать с этой точки зрения реактивы подходящего строения, в состав которых входит группа —R, где R — следующие заместители:

R	H	—OCH ₃	—OH	—N(CH ₃) ₂	—N(C ₂ H ₅) ₂
D	0	1,25	1,49	1,58	> 1,70

то чувствительность аналитических реакций в согласии со сказанным должна увеличиваться при применении реактивов от R = H к R = —N(C₂H₅)₂. Конечно, одновременно должно наблюдаться углубление цвета образующихся соединений. Экспериментальная проверка подтверждает этот прогноз.

В табл. 1 приведены чувствительности реакций на серебро и палладий, определенные нами при использовании в качестве реактивов производных бензилиденроданина общей формулы:

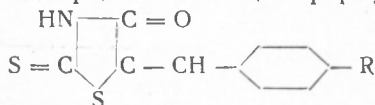


Таблица 1
Чувствительность реакций открытия Ag^I и Pd^{II} при помощи производных роданина

R	Ag		Pd ^{II}	
	открываемый минимум в мкг	предельное разбавление	открываемый минимум в мкг	предельное разбавление
—H . . .	2,0	1 : 1000	0,1	1 : 20000
—OCH ₃ .	1,0	1 : 2000	0,1	1 : 20000
—OH . . .	0,1	1 : 20000	0,05	1 : 40000
—N(CH ₃) ₂	0,02	1 : 100000	0,02	1 : 100000
—N(C ₂ H ₅) ₂	0,002	1 : 1000000	0,002	1 : 1000000

Изменение чувствительности реакций при замене диметиламиногруппы диэтиламиногруппой

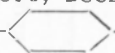
Формула реагента	Реактив	Открываемые элементы	Открываемый минимум в мг	Пределное разведение	мг N(C ₂ H ₅) ₂ мг(C ₂ H ₅) ₂	Тип аналитического процесса	Способ выполнения реакции
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N} \\ \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_9\text{N} \\ \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_9\text{N} \end{array}$	<p><i>n</i>-диметиламино-азофенилсульфоновая кислота</p> <p><i>n</i>-диэтиламино-азофенилсульфоновая кислота*</p>	Zr ^{IV} (5)	0,04 0,01	1:23 000 1:92 000	4	Солеобразование	На фильтровальн. бумаге
$\begin{array}{c} \text{HN} \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{HN} \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	<p><i>n</i>-диметиламинобензилденроданин</p> <p><i>n</i>-диэтиламинобензилденроданин**</p>	Ag ^I Hg ^I (4)	0,02 0,001	1:100 000 1:2 000 000	10	Солеобразование	На фильтровальн. бумаге
$\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	<p>Метиловый фиолетовый</p> <p>Этиловый фиолетовый</p>	Zn ^{II} (6) в присутствии KCNS	1,25 0,125	1:40 000 1:400 000	10	Солеобразование	В пробирке
$\begin{array}{c} \text{ON} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_9\text{N} \\ \\ \text{N} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{ON} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_9\text{N} \\ \\ \text{N} < \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	<p>Нитрозодиметиламин</p> <p>Нитрозодиэтиламин</p>	Pd ^{II} (9)	0,005 0,001	1:200 000 1:1 000 000	5	Комплексообразование	На фильтровальн. бумаге

Таблица 2 (продолжение)

Формула реагента	Реактив	Открываемые элементы	Открываемый минимум в $\mu\text{г}$	Предельное разбавление	$\mu\text{г N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 / \mu\text{г}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Тип аналитического процесса	Способ выполнения реакции
	<i>n</i> -Диметиламинофенилфлюорон	Mo VI Sb III	0,02 0,01	1:50 000 1:100 000	2	Внутрикомплексное образование	На фильтровальной бумаге
	<i>n</i> -Диэтиламинофенилфлюорон ***	Mo VI Sb III	0,01 0,002	1:100 000 1:1 500 000	5		
	Лейкооснование малохитовой зеленой		0,025	1:8 000			
	Лейкооснование яркий зеленый****	Au III ⁽¹⁰⁾	0,0125	1:16 000	2	Окисление—восстановление	На фильтровальной бумаге
	Диметиламин	Zn II ⁽¹¹⁾ в присутствии $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	5,0	1:10 000	3	Окисление—восстановление	В пробирке
	Диэтиламин		1,7	1:30 000			
	<i>n</i> -Диметиламинофенилдиамин		1,0	1:50 000			
	<i>n</i> -Диэтиламинофенилдиамин	S II ⁽¹²⁾	0,7	1:71 000	1,4	Органический синтез	В пробирке

* Вещество получалось сочетанием диазотированной *n*-аминофенилсульфоновой кислоты с диэтиланилином.** Вещество получалось конденсацией *n*-диэтиламинобензальдегида с роданином в уксусной кислоте.*** Производные фенилфлюорона получались конденсацией, соответственно, *n*-диметиламино- и *n*-диэтиламинобензальдегида с триацетилгидрохиноном.

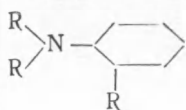
**** Вещество получено конденсацией бензойного альдегида с диэтиланилином в присутствии хлористого цинка.

В свете сказанного становится понятным отмечавшееся в литературе интересное совпадение (^{3,4}), заключающееся в том, что многие авторы, совершенно независимо друг от друга изучая производные данного органического реактива на определенный ион в качестве наиболее чувствительного, весьма часто предлагали вещества, содержащие группировку:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (⁴⁻⁷). Для увеличения чувствительности подобных реакций, как это следует из изложенного, очевидно, в реактивах, содержащих фенилдиметиламиногруппы, имеет смысл заменить последнюю фенилдиэтиламиногруппой.

Для подтверждения этого вывода нами был синтезирован ряд подобных соединений и проведено сравнительное изучение чувствительности реакций с использованием в качестве реактивов как диметил-, так и диэтиламинопроизводных. При выборе соответствующих реактивов мы пытались охватить возможно большее число типов взаимодействия между открываемым ионом и реактивом. Экспериментальные данные, относящиеся к изменению чувствительности реакции при переходе от реактивов, содержащих диметиламиногруппу, к реактивам, содержащим диэтиламиногруппу, приведены в табл. 2.

Из табл. 2 с очевидностью вытекает, что в том случае, когда в качестве реактива применяют вещество, содержащее диметиламиногруппу в качестве ауксохрома, или же когда в результате реакции образуется подобное вещество (например, в случае открытия сероводорода при помощи диметилпарафенилендиамина), замена диметиламиногруппы, связанной с ароматическим кольцом диэтиламиногруппой, неизменно приводит к увеличению чувствительности соответствующих аналитических реакций независимо от характера химического процесса, протекающего при выполнении реакции.

Указанный прием можно рекомендовать для повышения чувствительности колориметрических реакций. Одновременно следует отметить и возможные случаи, при которых указанная закономерность может не проявляться. Это, прежде всего, будет тогда, когда относительное углубление окраски и увеличение ее интенсивности при переходе от реактива, содержащего диметиламиногруппу, к реактиву, содержащему диэтиламиногруппу, будет превышать тот же эффект для соответствующих продуктов реакции. Кроме того, в ряде случаев при переходе от соединений с $\text{—N}(\text{CH}_3)_2$ к соединениям с $\text{—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ может наблюдаться возрастание стерических препятствий, что в первую очередь можно ожидать для соединений типа



Наконец, остается открытым вопрос о том, будет ли обнаруженная закономерность соблюдаться в тех случаях, когда в реакцию вводится бесцветный реактив и ион, обладающий хромоформным действием.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
9 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Кульберг, Усп. хим., **15**, 605 (1946). ² В. И. Кузнецов, Зав. лаб., **7**, 1326 (1938). ³ Л. М. Кульберг, Органические реактивы в аналитической химии, 1950, стр. 133. ⁴ Ф. Файгль, Капельный анализ, 1937. ⁵ F. Feigl, E. Rauphan, P. Grimholz, Mikrochem., **9**, 395 (1931). ⁶ В. И. Кузнецов, ЖПХ, **13**, 769 (1940). ⁷ J. Dubsky, V. Sindělár, V. Cernák, Mikrochem., **25**, 124 (1938). ⁸ В. И. Кузнецов, Усп. хим., **18**, 75 (1949). ⁹ F. Overholser, J. Yoe, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2058 (1939). ¹⁰ Л. М. Кульберг, Зав. лаб., **5**, 170 (1936). ¹¹ E. Egríwe, Zs. anal. Chem., **74**, 228 (1928). ¹² E. Fescher, Ber., **16**, 2234 (1883).