

На правах рукописи

ИСАЕВ Рауль Нигматович

**ВОПРОСЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ СОВРЕМЕННОЙ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ МАЛЕИНИМИДОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Томск 2003

Работа выполнена в Алтайском государственном университете

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Букатый Владимир Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Вершинин Вячеслав Исаакович;
доктор химических наук, профессор
Малахов Владислав Вениаминович;
доктор химических наук, профессор
Невоструев Валериан Антонович

Ведущая организация:
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

Защита состоится 28 мая 2003 г. в 14 час. 30 мин. на заседании
диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом
университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехни-
ческого университета

Автореферат разослан _____ 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Среди актуальных направлений аналитической химии все большее значение приобретает разработка методов анализа органических объектов как синтетического, так и природного происхождения. Анализ проблем аналитической химии органических соединений показывает, что в органическом анализе имеются фундаментальные задачи, разработка которых не просто актуальна, а жизненно необходима. Это прежде всего объекты окружающей среды, например, природные воды, в которых содержится порядка 3000 различных органических соединений.

Одними из наиболее интересных соединений являются гетероциклические азотсодержащие соединения. Энергии деформации или сопряжения в таких веществах существенно зависят от положения и числа атомов азота в цикле и их окружения, что во многом определяет их повышенную реакционную способность. К таким соединениям относятся исследованные нами моно- и дималеинимиды, а также некоторые карбоциклические соединения: фенилендиамины и производные бензола с amino- и нитрогруппами.

Полимерные материалы и изделия на основе малеинимидов находят широкое применение в современной технике, промышленности и в быту. Они используются в машиностроении, электронике и электротехнике, авиационной и космической технике, медицине, триботехнике, производстве изоляционных и лакокрасочных материалов, в сельском хозяйстве. Столь широкое применение этих полимеров определяется тем, что в последнее время намечается четкая тенденция замены эпоксипластов малеинимидопластиками. Отметим следующие эксплуатационные характеристики: стойкость к действию высоких температур – до 350 °С и радиации – до 100 Мрад, растворителей; высокая механическая прочность ($\sigma_{сжат} = 45-73$ МПа, $\sigma_{изг} =$ до 180 МПа), отличные электроизоляционные свойства ($R > 2,0 \cdot 10^{14}$ Ом·м). Этот далеко не полный перечень характеристик малеинимидных полимеров позволяет заключить, что степень применения их будет возрастать и в дальнейшем. Поэтому исследования, связанные с технологией и химией исходного сырья, мономеров, используемых для получения малеинимидов, и полимеров на их основе (малеинимидопластов) будут актуальны еще долгое время.

Мономалеинимиды используются при производстве термопластичных смол, композиций с винильными мономерами и находят индивидуальное применение как гербициды, красящие вещества и лекарственные препараты. Дималеинимиды используются для получения сетчатых термостойких полимеров, полимерных композиционных материалов и связующих.

Многие малеинимиды обладают токсикологической активностью: они вызывают аллергию и раздражение кожи и дыхательных путей. ПДК N-фенилзамещенных малеинимидов для воздуха рабочей зоны составляет 1,0 мг/л (вещества 2 класса опасности). Поэтому необходимо оснащение аналитической и санитарно-гигиенической служб надежными и чувствительными методами определения и контроля содержания малеинимидов в объектах окружающей среды. Аналитический контроль малеинимидов необходим также на стадиях синтеза и полимеризации. Известные методы определения малеинимидов отличаются низкой чувствительностью и воспроизводимостью и мало пригодны для анализа объектов окружающей среды.

Основными требованиями к количественному анализу объектов окружающей среды являются: 1) высокая чувствительность для определения токсикантов не только на уровне ПДК, но и гораздо ниже, 2) повышение селективности и точности химического анализа, 3) повышение экспрессности проведения анализа, так как под воздействием внешней среды концентрация токсикантов в атмосфере воздуха со временем меняется (в результате взаимодействия с другими компонентами при участии влаги и солнечной радиации), 4) простота и надежность выполнения анализа.

Исследования по теме диссертации выполнялись по планам НИР кафедры, Координационным программам «Университеты России», «Экология городов Сибири», по единым заказ-нарядам Министерства образования и в порядке личной инициативы.

Все сказанное дает основание считать разработку методов определения малеинимидов **актуальным** и перспективным направлением.

Цель работы. Разработать научно-методологические основы современной аналитической химии малеинимидов, обеспечивающих высокую чувствительность и точность, надежность и экспрессность анализа.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести анализ строения молекул малеинимидов для обоснования аналитических свойств соединения как в целом, так и отдельных его фрагментов в качестве реакционно-аналитических центров для получения аналитического сигнала;
- изучить возможность применения реакции нитрования фенилсодержащих малеинимидов с последующим образованием окрашенных солей *аци*-формы с целью их аналитического определения;
- улучшить метрологические характеристики определения моно- и дималеинимидов за счет сокращения числа стадий в схеме их аналитического определения;
- разработать теоретические и практические основы аналитического определения малеинимидов на основе реакции гидролиза;

- исследовать явление сольватохромии малеинимидов и фенилендиаминов и использовать это явление в аналитических целях;
- исследовать свойства малеинимидов в качестве эффекторов в кинетических методах анализа и использовать их в аналитических целях;
- изучить собственную и стимулированную виды флуоресценции малеинимидов, а также ее тушения, для разработки флуориметрических методов количественного определения малеинимидов;
- исследовать спектральные свойства промпродуктов получения желтой компоненты с целью разработатки метода их фотометрического определения.

Научная новизна заключается в том, что:

1. Развито новое научное направление в анализе органических соединений – аналитическая химия малеинимидов.
2. Предложена универсальная классификация способов определения малеинимидов на основе использования свойств как самой молекулы, так и отдельных ее структурных частей. Данная классификация положена в основу разработки эффективных методов определения исследованных соединений с использованием современных инструментальных методов анализа.
3. Впервые использована реакционно-аналитическая способность фенильного радикала и его заместителей в фенилсодержащих малеинимидах для их нитрования с последующим фотометрическим определением в виде соли *аци*-формы.
4. Впервые использовано свойство атома азота малеинимидного цикла для получения аналитического сигнала от моноамидов малеиновой кислоты, получающихся при кислотном гидролизе малеинимидов.
5. Это же свойство атома азота впервые использовано для получения аналитического сигнала от малеинимидов и малеинамидов, используемых в качестве эффекторов каталитических свойств ионов меди (II) в реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода, что позволило разработать высокочувствительные методики их определения кинетическими методами анализа.
6. Впервые обнаружена и исследована сольватохромия малеинимидов и фенилендиаминов, которая легла в основу спектрофотометрического определения их с использованием различных растворителей; последнее позволяет направленно изменять чувствительность определений на 1–2 порядка и устранять или уменьшать мешающее влияние компонентов сложных смесей.
7. Получена совокупность теоретических расчетов и экспериментальных данных, раскрывающих природу сольватохромии малеинимидов и фенилендиаминов: для каждого соединения получено математическое уравнение, описывающее графическую зависимость максимумов полос поглощения в различных растворителях от их полярности, выраженной

величиной E_T^N (нормализованный параметр полярности растворителя Райхардта). Зависимость позволяет получить величину спектрального сдвига при смене растворителя и используется для выбора оптимального растворителя при анализе сложных смесей.

8. Исследованы собственная флуоресценция, стимулированная под воздействием реагента дималеинимидов и тушение люминесценции антрацена фенилмалеинимидом, что позволило разработать высокочувствительные флуориметрические методы определения малеинимидов.

9. Исследованы спектральные свойства промежуточных продуктов технологического процесса получения желтой компоненты для производства цветных кино- и фотоматериалов, что позволило разработать методы их фотометрического, спектрофотометрического и флуориметрического определения.

10. Научная и техническая новизна разработанных методов подтверждена восемью патентами Российской Федерации.

Практическая значимость. Разработаны высокоэффективные методы определения моно- и дималеинимидов:

- фотометрический в виде *аци*-форм их нитросоединений – $c_n = 0,1–0,3$ мкг/мл для мономалеинимидов и $c_n = 1,–2,5$ мкг/мл для дималеинимидов;

- спектрофотометрический в виде гидролизатов – $c_n = 0,1–0,5$ мкг/мл для мономалеинимидов и $c_n = 0,2$ мкг/мл для дималеинимидов;

- спектрофотометрический с использованием различных растворителей – $c_n = 0,2–6,5$ мкг/мл для мономалеинимидов и $c_n = 0,1–3,0$ мкг/мл для дималеинимидов, $c_n = 0,01–10,0$ мкг/мл для амидов, $c_n = 0,6–1,7$ мкг/мл для фенилендиаминов;

- кинетический – $c_n = 0,05–0,06$ мкг/мл для мономалеинимидов; $c_n = 0,01–0,3$ мкг/мл для дималеинимидов; $c_n = 0,05–0,08$ мкг/мл для мономалеинамидов;

- флуориметрический – $c_n = 0,17$ нг/мл для фенилмалеинимида, $c_n = 0,002–0,1$ мкг/мл для дималеинимида.

Методики определения промежуточных продуктов в технологическом процессе получения цветной компоненты переданы на Алтайхимпром (Яровое Алтайского края). Методика флуориметрического определения м-фенилендималеинимида передана в филиал физико-химического института имени Л.Я. Карпова (Обнинск). Некоторые методики определения малеинимидов используются на заводе синтетического волокна (Барнаул), институте водных и экологических проблем (Барнаул), внедрены в учебный процесс и используются при научных исследованиях на кафедрах аналитической, неорганической и органической химии Алтайского госуниверситета.

На разработанные методы определения малеинимидов поступили запросы из зарубежных университетов Барселоны (Испания) и Багдада (Ирак).

На защиту выносятся:

- универсальная классификация методов определения малеинимидов и предложенный на ее основе научно-методологический подход, обеспечивающий разработку методов определения малеинимидов, отличающихся высокой чувствительностью и точностью, простотой и экспрессностью;
- совокупность теоретических исследований и экспериментальных результатов, обосновывающих возможность использования реакций гидролиза, нитрования и образования *аци*-форм нитросоединений малеинимидов для их высокочувствительного определения в различных объектах;
- совокупность выполненных научных исследований, показывающих возможность использования метода ультрафиолетовой спектроскопии для определения малеинимидов, малеинамидов и фенилендиаминов с использованием различных органических растворителей;
- совокупность результатов теоретических расчетов и экспериментальных исследований, раскрывающих природу сольватохромии малеинимидов, малеинамидов и фенилендиаминов и показывающих возможность применения этого явления для определения индивидуальных соединений и анализа сложных композитов на их основе;
- комплекс высокочувствительных методик определения малеинимидов методами флуориметрии и кинетическими методами анализа;
- комплекс методик определения промежуточных продуктов для аналитического контроля технологического процесса производства цветной компоненты для получения цветных кино- и фотоматериалов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Алтайских краевых научно-практических конференциях (Барнаул, 1986, 1987); II Региональной конференции «Аналитика Сибири-86» (Красноярск, 1986); Областном научно-практическом совещании (Кемерово, 1987); Всесоюзном совещании по молекулярной люминесценции (Караганда, 1989); III региональной конференции «Аналитика Сибири-90» (Иркутск, 1990); VI Всесоюзной конференции по аналитической химии органических веществ (Москва, 1991); Всесоюзной конференции по интенсивным и безотходным технологиям (Волгоград, 1991); Всесоюзной конференции по аналитической химии объектов окружающей среды (Сочи, 1991); Международной конференции по фундаментальным и прикладным проблемам охраны окружающей среды (Томск, 1995); Международном симпозиуме по кинетике в аналитической химии (Москва, 1995); Всероссийской конференции «Экоаналитика-96» (Краснодар, 1996); II Международном симпозиуме по хроматографии и спектроскопии в анализе объектов окружающей среды и токсикологии (Санкт-Петербург, 1996); V конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-96» (Новосибирск, 1996); Международном конгрессе по аналитической химии (Москва, 1997);

Всероссийской конференции «Экоаналитика–98» (Краснодар, 1998); Международной конференции по физико-химическим процессам в неорганических материалах (Кемерово, 1998); Всероссийской конференции по прикладным аспектам совершенствования технологий и материалов (Бийск, 1998); Международной конференции «Азианализ–V» (Кзайэмен, Китай, 1999); 10-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (Томск, 1999); VI конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока–2000» (Новосибирск, 2000).

Публикации. Содержание диссертации изложено в 1 монографии, 34 статьях, 8 патентах и 21 тезисе докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка литературы. Объем диссертации включает 284 страницы, содержит 64 рисунка, 114 таблиц и 8 страниц приложения. Библиография – 230 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждены актуальность выбранной темы, цели и задачи, научная новизна и практическая ценность работы, сформулированы защищаемые положения.

Глава первая содержит критический обзор научно-патентной литературы, посвященный существующим методам определения моно- и дималеинимидов. Анализ данных показывает, что фактически отсутствуют чувствительные методы определения практически важных токсичных малеинимидов в объектах окружающей среды. Научно-методологической основой для разработки методов определения малеинимидов послужила предложенная нами универсальная классификация по реакционно-аналитическим центрам молекулы, т.е. по месту той части молекулы соединения, которая может быть использоваться для получения аналитического сигнала. Таких реакционно-аналитических центров (РАЦ), а следовательно, и групп анализа, выделено восемь. В том числе гибридные группы, сочетающие комбинацию двух и более групп.

Реакционно-аналитическим центром первой группы является молекула малеинимида в целом. К этой группе относятся спектрофотометрические методы анализа с использованием различных органических растворителей. Ранее они для определения малеинимидов не использовались. Они впервые предложены и развиты нами.

Ко второй группе отнесены методы, основанные на использовании в качестве РАЦ радикала у атома азота имидного центра (например, фенильного радикала). Такие способы в литературе не описаны. Они развиты нами и приводятся ниже.

РАЦ третьей группы является С-N-связь, и к этой группе относятся химические методы определения малеинимидов по продуктам их

разрушения (аминам и малеиновой кислоте или ее ангидриду), а также фотометрические методы определения малеинимидов в виде малеингидроксаматных комплексов, хотя такие методики не разработаны.

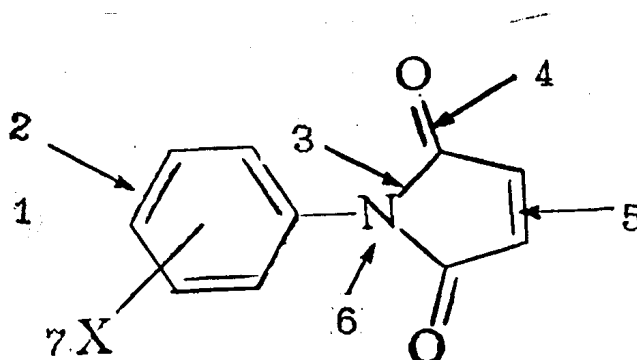


Рис. 1. К обоснованию классификации методов определения малеинимидов

РАЦ четвертой группы является карбонильная группа имидного цикла. К этой группе относятся большинство описанных электрохимических методов.

РАЦ пятой группы является сопряженная $C = C$ -связь малеинимидного цикла. К этой группе относятся электрохимические методы определения малеинового ангидрида и использование реакция Дильса-Альдера, которая впервые предложена нами для определения N-фенилмалеинимида.

РАЦ шестой группы является атом азота имидного цикла, несущий неподеленную пару электронов. К этой группе относятся кинетические методы анализа. Эти методы применительно к определению малеинимидов в литературе не описаны, они развиты нами и описаны ниже.

РАЦ седьмой группы являются заместители фенильного радикала у N-фенилзамещенных малеинимидов. Эта группа методов в литературе не описана. В качестве примера можно привести нашу методику определения N-*n*-нитрофенилмалеинимида.

К восьмой группе относятся комбинация двух (возможно и более) групп методов. Например, комбинация второй и третьей групп при определении малеинимидов в виде солей *аци*-формы их нитросоединений.

Вторая глава – методическая. В ней приводятся способы получения и характеристики исследованных азотсодержащих соединений. В работе исследовались следующие азотсодержащие соединения. N-фенилзамещенные мономалеинимиды: N-фенилмалеинимид (ФМИ), N-*орто*- и *пара*-толилмалеинимиды (ОТМИ и ПТМИ), N-*пара*-нитрофенилмалеинимид (НФМИ), N-*пара*-йодфенилмалеинимид (ИФМИ), N-1-нафтилмалеинимид (НМИ), а также N-2-пиридилмалеинимид (ПМИ и его амид) и

амиды малеиновой кислоты (*пара*- и *орто*-толилмалеинамиды ОТМА и ПТМА). Исследовались дималеинимиды: гексаметилендималеинимид (ГМДМИ), *мета*-фенилендималеинимид (ФДМИ), 4,4'-дималеинимидадифенилметан (ДМИДФМ), дикарбоксималеинамидодифенилметан (ДКМАДФМ) и изомеры *орто*-, *мета*- и *пара*-фенилендиамины (ОФДА, МФДА, ПФДА). Промежуточные продукты получения желтой компоненты: натриевая соль 2-хлорнитробензол-5-сульфо кислоты (НХБСК), диметиловый эфир 5-аминоизофталевой кислоты (ДМЭФК), 2-хлор-5-(3',5'-дикарбметоксифенилсульфамидо)-нитробензол (ХМФБ) и 2-хлор-5-(3',5'-дикарбметоксифенилсульфамидо)-анилин (ХМФА).

Исследованные мономалеинимиды синтезировали в две стадии. На первой стадии из ароматического амина и малеинового ангидрида получали соответствующий моноамид малеиновой кислоты, который на второй стадии дегидратации смесью уксусного ангидрида и ацетата натрия превращали в соответствующий малеинимид. Полученные мономалеинимиды идентифицировали по ИК-спектрам поглощения и температурам плавления. Остальные исследованные соединения были промышленными продуктами, они подвергались очистке путем многократной перекристаллизации до стандартных температур плавления.

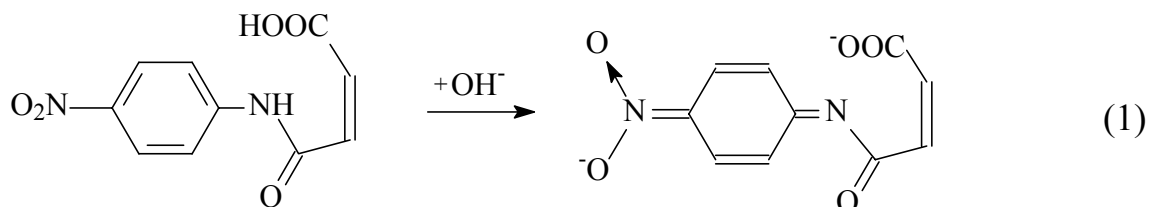
Электронные спектры поглощения в области длин волн 185–700 нм получали на спектрофотометре Specord M40, растворы фотометрировали на спектрофотометре СФ-26 и фотоэлектроколориметре КФК-2. Интенсивность флуоресценции растворов измерялась на флуориметре «Квант-9». Органические растворители очищали по известным методикам, чистоту контролировали рефрактометрически.

Исследованные малеинимиды легко образуют аэрозоли, воздействующие на слизистые оболочки и кожу, вызывают аллергию, стойкое раздражение, зуд и кашель.

В третьей главе приводятся результаты исследований по разработке метода определения малеинимидов в виде соли *аци*-формы нитро-соединений. В известных методах определения малеинимидов не используется реакционная способность присутствующего фенильного радикала. Если провести нитрование фенилмалеинимидов, то малеинимидная группировка атомов, являясь электронодонорным заместителем, будет ориентировать входящую нитрогруппу в *мета*-положение фенильного радикала. Полученный продукт не способен образовывать соль *аци*-формы, так как не имеет в составе молекулы подвижного атома водорода в *орто*- или *пара*-положении к вошедшей нитрогруппе.

Если же нитрованию подвергать не имид, а моноамид малеиновой кислоты, который можно получить гидролизом имида, то получающийся продукт способен давать при действии щелочи соль *аци*-формы нитро-соединения, окрашивающую раствор в желтый цвет. Следовательно, если предварительно провести гидролиз, а затем нитрование фенилмалеин-

имида, то полученные продукты по схеме 1 способны образовывать интенсивно-окрашенные соли *аци*-формы. Подтверждением сказанному служит образование окрашенной соли *аци*-формы N-п-нитрофенилмалеинимида (НФМИ) после предварительного гидролиза и последующего воздействия щелочи, минуя стадию нитрования.



Аналогичным образом можно получить окрашенные соли *аци*-формы для дималеинимидов, содержащих в составе молекулы фенильные группы.

В качестве гидролизующих реагентов после предварительных исследований были выбраны концентрированные кислоты: уксусная для мономалеинимидов и азотная для дималеинимидов. В концентрированных кислотах процесс гидролиза происходит практически мгновенно с образованием соответствующего моноамида maleиновой кислоты в случае мономалеинимидов и сложной смеси различных амидов в случае дималеинимидов.

Были исследованы пять различных нитрующих смесей:

- концентрированная HNO_3 в избытке;
- смесь равных объемов концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 кислот;
- смесь равных объемов концентрированных HNO_3 и CH_3COOH кислот;
- 10% раствор нитрата калия в конц. H_2SO_4 ;
- 20% раствор нитрата аммония в конц. H_2SO_4 .

Оптимальной нитрующей смесью является 10% раствор KNO_3 в конц. H_2SO_4 для ОТМИ, ПТМИ, НМИ, ФДМИ и ДМИДФМ. Для ФМИ оптимальной нитрующей смесью является смесь равных объемов концентрированных серной и азотной кислот.

Оптимизированы и условия нитрования maleинимидов: время и температура нитрования, соотношение объемов нитрующей смеси и раствора определяемого вещества и условия образования растворов солей *аци*-формы (объем приливаемого раствора щелочи и его концентрация).

Оптимальные условия: нитрующая смесь – 2,0–2,5 мл 10% раствора KNO_3 в конц. H_2SO_4 на 1 мг определяемого имида, время нитрования 10 мин при 20 °С для ОТМИ, ПТМИ, НМИ и 30 мин для ФДМИ и ДМИДФМ. Для ФМИ 2,0–2,5 мл смеси равных объемов концентрированных серной и азотной кислот, время нитрования 60 мин при 20 °С. Оптимальная концентрация щелочи – 20% раствор NaOH , которым нейтрализуется и доводится до общего объема 20 мл раствор определяемого maleинимида. В

таблице 1 приведены спектральные характеристики *аци*-форм изученных моно- и дималеинимидов и НФМА.

Таблица 1

Спектральные характеристики *аци*-форм нитромалеинимидов (n = 5; P = 0,95)

Имид	$\lambda_{\max}$, нм	$\epsilon_{\max}$, лМ ⁻¹ см ⁻¹	Имид	$\lambda_{\max}$, нм	$\epsilon_{\max}$, лМ ⁻¹ см ⁻¹
ОТМИ	375	3100±50	НМИ	373	7200±200
ПТМИ	374	3300±100	ФДМИ	400	2140±100
ФМИ	377	3480±80	ДМИДФМ	400	4150±150
НФМИ	400	7800±100			

Таблица 2

Некоторые характеристики определения малеинимидов
в виде *аци*-форм их нитросоединений

Имид	Уравнение градуировочной зависимости	Коэффициент корреляции	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
ОТМИ	0,0160c±0,008	0,998	0,5–50,0	2,2
ПТМИ	0,0170c±0,006	0,997	0,9–50,0	2,6
ФМИ	0,0203c±0,009	0,999	0,9–60,0	2,4
НФМИ	0,038c±0,005	0,998	0,5–30,0	1,9
НМИ	0,0320c±0,006	0,999	0,6–30,0	1,8
ФДМИ	0,0080c±0,010	0,996	2,5–100,0	2,8
ДМИДФМ	0,0116c±0,015	0,992	1,5–90,0	1,7

На основе изучения процессов нитрования и образования окрашенных солей *аци*-формы нитросоединений моно- и дималеинимидов были разработаны методики их определения, метрологические характеристики которых приведены в таблицах 2 и 3. Общая последовательность стадий определения малеинимидов следующая: 1 – растворение анализируемой пробы имида в концентрированной кислоте (при этом происходит гидролиз имида и образуется моноамид малеиновой кислоты). 2 – нитрование раствора моноамида. 3 – обработка полученного раствора 20% раствором NaOH. 4 – фотометрирование конечного раствора при характеристической длине волны. Для НФМИ отсутствует стадия 2, поскольку уже имеется нитрогруппа в *пара*-положении.

Таблица 3

Анализ контрольных проб малеинимидов в виде *аци*-форм их нитросоединений ($n = 5$; $P = 0,95$)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r	Имид	Взято мкг/мл	Найдено мкг/мл	s_r
ОТМИ	3,8	4,0±0,2	0,050	НМИ	2,3	2,4±0,2	0,080
	45,5	46,1±0,8	0,022		27,6	27,6±0,2	0,040
ПТМИ	3,7	3,9±0,3	0,080	ФДМИ	5,0	4,8±0,3	0,047
	49,3	49,8±0,8	0,020		50,0	49,7±0,3	0,031
ФМИ	4,6	4,9±0,3	0,070	ДМИДФМ	5,0	4,9±0,1	0,025
	23,4	23,2±0,2	0,011		50,0	49,6±0,5	0,024
НФМИ	1,6	1,7±0,2	0,060				
	23,9	24,0±0,3	0,011				

Приведенные в таблицах 2 и 3 результаты показывают, что использование реакционно-аналитической способности фенильного радикала для фотометрического определения малеинимидов в виде *аци*-форм их нитросоединений по сравнению с существующими титриметрическими определениями характеризуется существенным снижением нижней границы определения (на 2–3 порядка). Кроме того, этот способ позволяет определять нитромалеинимиды в присутствии других малеинимидов.

Наиболее часто встречающимися сопутствующими веществами в композитах на основе мономалеинимидов являются малеиновый ангидрид (МА), соответствующий амин и некоторые винильные мономеры – стирол и метилметакрилат (ММА). Для определения мешающего влияния этих веществ при определении малеинимидов предлагаемым способом готовились растворы этих соединений и малеинимидов в концентрированной уксусной кислоте, затем составлялись двухкомпонентные смеси в которых варьировалась доля мешающего вещества. Из полученных растворов отбирались аликвоты по 1,0 мл и обрабатывались согласно предлагаемой методике.

Пользуясь градуировочной зависимостью для определяемого малеинимида, фотометрированием полученных растворов находится содержание малеинимида. Зная истинное содержание малеинимида и, используя найденное значение, находится погрешность определения. За предельное значение (границу) мешающего влияния компонента принимали погрешность превосходящую контрольное значение в 2 раза.

Границы мешающего влияния (процент содержания в двухкомпонентной смеси) этих соединений на фотометрическое определение мономалеинимидов в виде *аци*-форм их нитросоединений представлены в таблице 4.

Таблица 4

Границы мешающего влияния (в %) некоторых веществ на фотометрическое определение малеинимидов

Имид	МА	Стирол	ММА	Амин
ОТМИ	80	5	25	мешает
ПТМИ	40	7	25	мешает
ФМИ	60	мешает	40	мешает
НФМИ	не мешает	10	не мешает	мешает
НМИ	40	мешает	40	мешает

Результаты таблицы 4 показывают, что стирол и соответствующий амин оказывают значительное мешающее влияние на определение малеинимидов по разработанной методике. В щелочной среде уксуснокислый раствор стирола приобретает желтую окраску и сильно поглощает в области длин волн максимумов поглощения *аци*-форм. Следовательно, разработанная методика неприменима для анализа мономерных композиций на основе стирола и аминов, например, композита, содержащего стирол, МА и малеинимид. Композит, содержащий 40% ММА, 20% МА и 40% малеинимида, можно анализировать по этой методике. Соответствующие результаты определения малеинимидов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты анализа мономерной композиции ($n = 5$; $P = 0,95$)

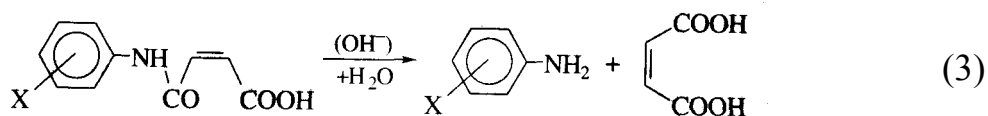
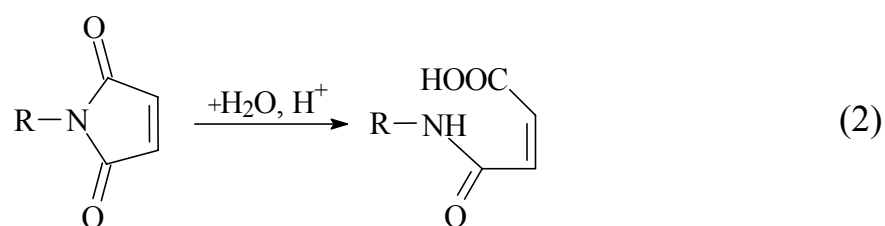
Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r	Относ. погрешность, %
ОТМИ	21,2	21,6±0,6	0,020	1,8
ПТМИ	19,8	20,3±0,8	0,032	2,5
ФМИ	20,4	21,0±0,7	0,030	2,9
НФМИ	23,9	24,0±0,3	0,010	0,4
НМИ	20,6	20,9±0,4	0,024	1,4

Как видно из данных таблицы 5, определение малеинимидов в реальном объекте характеризуется метрологическими характеристиками, схожими с определением контрольных проб. Предлагаемую методику фотометрического определения малеинимидов в виде *аци*-форм их нитросоединений можно использовать для анализа содержания мономалеинимидов в реальных объектах: мономерных композициях для получения полимерных композиционных материалов. Определение можно проводить как в исходной смеси, так и в композите потому, что по мере полимеризации соотношение между концентрациями компонентов

существенно не меняется вследствие близких значений констант сополимеризации мономеров.

Изложенный способ относится к восьмой группе методов, в котором комбинируются свойства РАЦ второй (нитрование фенильного радикала) и третьей (гидролиз имида) групп классификации.

В четвертой главе приводятся результаты исследований по разработке метода определения малеинимидов в виде их продуктов гидролиза. Гидролиз проводили в кислых средах, создаваемых 0,1 М хлороводородной и концентрированной уксусной кислотами в случае мономалеинимидов и концентрированной азотной кислотой в случае дималеинимидов. Гидролиз малеинимидов, очевидно, протекает стадийно, что можно отобразить следующими схемами 2 и 3.



Экспериментально было установлено, что при кислотном гидролизе мономалеинимидов в 0,1 М НСl при 80–90 °С и времени нагревания 1,5–2 часа образуются только соответствующие моноамиды малеиновой кислоты по схеме 2. Кислотный гидролиз дималеинимидов дает различного состава соответствующие моно- и диамины малеиновой кислоты. Образование аминов не выявлено. Если гидролиз проводить в щелочной среде (20% раствор NaOH), то даже после непродолжительного нагревания (порядка 1 мин) образуется амин, который легко идентифицируется по оранжевому окрашиванию раствора в реакции с β-нафтолом.

Было установлено, что гидролиз мономалеинимидов в концентрированной CH₃COOH (как и дималеинимидов в конц. HNO₃) происходит практически мгновенно. Следовательно, продукты гидролиза малеинимидов можно использовать в качестве аналитической формы, причем конц. CH₃COOH гораздо предпочтительнее, так как не требует нагревания и более экспрессно. Спектральные характеристики гидролизатов малеинимидов приведены в таблице 6.

Таблица 6

Спектральные характеристики гидролизатов малеинимидов

Имид	$\lambda_{\max}^{\text{, HM}}$ в HCl	$\varepsilon_{\max}^{\text{'}}$ лМ ⁻¹ см ⁻¹	$\lambda_{\max, \text{ HM}}$ в CH ₃ COOH	$\varepsilon_{\max, \text{'}}$ лМ ⁻¹ см ⁻¹
ОТМИ	291	1240±80	290	1350±100
ПТМИ	277	2800±50	275	3100±100
ФМИ	272	1780±100	270	1650± 80
НФМИ	329	15250±200	328	15200±150
НМИ	288	4420±50	288	4400± 50
ИФМИ	277	9180±100	—	—
ФДМИ	в HNO ₃		340	8050± 50
ДМИДФМ	в HNO ₃		338	10380±100

На основе изучения процесса гидролиза малеинимидов были оптимизированы условия и разработаны методики определения восьми малеинимидов, метрологические характеристики которых приведены в таблицах 7 и 8.

Общая последовательность стадий определения следующая. 1 – растворение (и одновременно гидролиз) мономалеинимида в конц. CH₃COOH и дималеинимида в конц. HNO₃. 2 – фотометрирование полученных растворов при характеристической длине волны.

Таблица 7

Некоторые характеристики определения малеинимидов в виде гидролизатов в конц. CH₃COOH и HNO₃

Имид	Уравнение градуировочной зависимости	Коэффициент корреляции	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
ОТМИ	$A=0,0590c+0,006$	0,999	0,5–100,0	2,1
ПТМИ	$A=0,0127c+0,002$	0,998	0,5–80,0	2,4
ФМИ	$A=0,0093c+0,002$	0,989	0,3–100,0	2,7
НФМИ	$A=0,0640c+0,001$	0,999	0,5–30,0	4,4
НМИ	$A=0,0200c+0,002$	0,998	0,4–80,0	2,8
ФДМИ	$A=0,0312c+0,003$	0,998	0,2–10,0	3,8
ДМИДФМ	$A=0,0290c$	0,998	0,2–8,5	2,1

Таблица 8

Анализ контрольных проб мономалеинимидов при гидролизе в конц.
 CH_3COOH и дималеинимидов в конц. HNO_3 ($n = 5$; $P = 0,95$)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r	Имид	Взято мкг/мл	Найдено мкг/мл	s_r
ОТМИ	5,0	4,9±0,2	0,033	НФМИ	1,0	1,0±0,1	0,080
	50,0	49,8±0,2	0,020		5,0	4,9±0,1	0,033
ПТМИ	5,0	5,0±0,2	0,032	НМИ	5,0	4,9±0,1	0,032
	50,0	49,1±0,9	0,023		50,0	48,8±1,2	0,025
ФМИ	5,0	5,3±0,4	0,060	ФДМИ	1,0	1,03±0,05	0,05
	50,0	51,0±1,5	0,016	ДМИДФМ	0,6	0,58±0,04	0,06

Кажущиеся молярные коэффициенты поглощения гидролизатов дималеинимидов больше, чем у *аци*-форм нитромалеинимидов, что обеспечивает определение более низких концентраций. По сравнению с титриметрическими методами определения мономалеинимидов достигается увеличение чувствительности определения на 1–2 порядка, а дималеинимидов – до 500 раз.

Метод определения малеинимидов на основе использования реакции гидролиза относится к третьей группе методов определения.

В пятой главе приведены результаты исследования по разработке спектрофотометрического метода определения малеинимидов и фенилендиаминов с использованием различных органических растворителей. По нашей классификации это первая группа методов, использующая свойство молекулы малеинимида в целом. Спектры поглощения изученных соединений расположены в ближней УФ-области и представляют собой широкие неструктурированные полосы с четко выраженными максимумами, что позволяет легко определить оптимальную длину волны фотометрирования растворов.

Характерной чертой спектров поглощения является то, что положение полос, их форма и интенсивность меняется с изменением природы растворителя (в качестве характеристики которой принята полярность растворителей). Для некоторых веществ это смещение невелико, например, для НМИ сдвиг длины волны максимума полосы поглощения составляет всего 3 нм. Для других достигает десятки и даже сотни нм (например, для ДМИДФМ он равен 283 нм). На рисунке 2 на примере ОТМИ приведены спектры поглощения в различных растворителях (а) и связь между нормализованным параметром полярности E_T^N и $\lambda_{\text{макс}}$ спектра (б). В таблице 9 приведены изменения спектральных характеристик (также на примере ОТМИ) в зависимости от полярности растворителя, выраженной величиной E_T^N (К. Райхардт. Растворители и эффекты среды в органической химии. 1991).

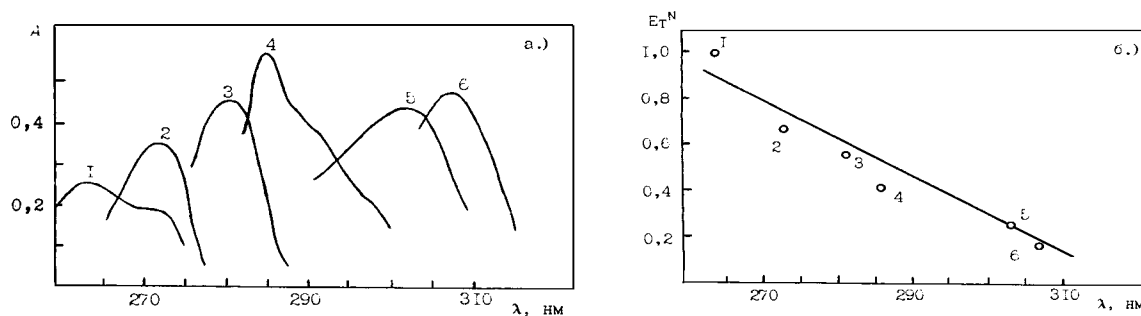


Рис. 2. Спектры поглощения ОТМИ (а) и связь между E_T^N и $\lambda_{\text{макс}}$ (б) в различных растворителях: 1 – вода, 2 – этанол, 3 – пропанол, 4 – ДМФА, 5 – хлороформ, 6 – диоксан

Таблица 9

Спектральные характеристики ОТМИ

Растворитель	E_T^N	$\lambda_{\text{макс}}$ (эксп) нм	$\lambda_{\text{макс}}$ (расч) нм	$\epsilon_{\text{макс}}$, л·М ⁻¹ ·см ⁻¹
Диоксан	0,164	302	301	620±15
Хлороформ	0,259	306	296	630±40
ДМФА	0,404	284	288	530±30
Пропанол	0,546	280	281	460±40
Вода	1,000	263	258	1000±50

Примечание: $\lambda_{\text{макс}}$ (расч.) рассчитано по уравнению (4).

Величина E_T^N меняется от 0 (для тетраметилсилана – неполярного растворителя) до 1,0 (для воды – наиболее полярного растворителя). С ростом полярности растворителя наблюдаемая полоса спектра поглощения у всех малеинимидов и фенилендиаминов смещается в коротковолновую область, т.е. они являются сольватохромными соединениями и для них характерен гипсохромный сдвиг. Зависимость положения длин волн максимумов спектров поглощения этих соединений от величины E_T^N описывается уравнением прямой с коэффициентом корреляции выше 0,98 (уравнение 4):

$$\lambda_{\text{макс}} = a - b \cdot E_T^N. \quad (4)$$

где a и b – константы, зависящие от природы вещества (табл. 10).

Уравнение (4) имеет ряд достоинств: 1) охватывает все изученные растворители; 2) позволяет оценить величину $\lambda_{\text{макс}}$ в неисследованном растворителе по величине E_T^N ; 3) дает возможность оценить величину E_T^N для неисследованного растворителя по известной величине $\lambda_{\text{макс}}$; 4) оценить величину сдвига длины волны максимума полосы поглощения для любого растворителя; 5) для тех соединений, у которых величина b в уравнении (4) значительна (свыше 50), позволяет подбором соответ-

ствующих растворителей избавиться или значительно уменьшить мешающее влияние присутствующих компонентов.

Таблица 10

Параметры a и b

Малеинимид	a	b	Малеинимид	a	b
ОТМИ	310	52,1	ФДМИ	345	154,0
ПТМИ	334	75,0	ДМИДФМ	383	283,0
ФМИ	323	49,8	ГМДМИ	341	154,0
ИФМИ	329	33,0	ОФДА	435	147,0
НФМИ	284	7,0	МФДА	421	154,0
НМИ	383	3,0	ПФДА	393	89,0
ПМИ	294	31,0	ПМАК	284	21,0

В качестве количественной характеристики сольватохромии нами предлагается использовать угловой коэффициент в линейной зависимости $\lambda_{\max} = f(E_T^N)$, который мы обозначили как λ_r . Мы назвали его коэффициентом эффективности сольватохромии для данного соединения (или коэффициентом чувствительности к полярности растворителя для данного соединения). Он показывает величину сдвига максимума спектра поглощения соединения при переходе от неполярного к полярному растворителю. Измеряется λ_r в нм и приведена в таблице 10 как величина b. Свободный член в уравнениях этих зависимостей характеризует длину волны максимума спектра поглощения азотсодержащего соединения в среде с наименьшей полярностью.

На основе изучения влияния растворителей на спектральные характеристики азотсодержащих соединений были оптимизированы условия и разработаны методики их определения методом непосредственной спектрофотометрии в изученных растворителях. Результаты на примере о-толилмалеинимида приведены в таблицах 11 и 12.

Определение азотсодержащих соединений методом непосредственной спектрофотометрии с использованием органических растворителей характеризуется хорошей воспроизводимостью (относительные стандартные отклонения s_r в большинстве случаев составляют 0,009–0,050), чувствительность определения сопоставима с известными спектральными методами, а иногда и превосходит их, как и другие методы анализа этих соединений (титриметрия, кулонометрия) на 1–3 порядка, т.е. исключение из схемы анализа стадии химической реакции гидролиза положительно сказалось на чувствительности и воспроизводимости определений. Кроме того, определение в различных растворителях отличается простотой и экспрессностью: время анализа фактически лимитируется временем приготовления и фотометрирования растворов. Это в сочетании с высокой чувствительностью, позволяющей определять до 0,5–1,0 ПДК малеин-

имидов и выше, делает особенно удобным применение этого метода для анализа воздуха рабочей и промышленной зон.

Таблица 11

Некоторые характеристики определения ОТМИ

Растворитель	Уравнение градуировочной зависимости	Коэффициент корреляции	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Расчетная систематическая ошибка, %
Диоксан	$A=0,0030c$	0,988	1,2–125,0	2,2
Хлороформ	$A=0,0032c$	0,999	3,0–110,0	2,3
ДМФА	$A=0,0030c$	0,998	3,0–160,0	2,8
Пропанол-2	$A=0,0020c$	0,998	2,5–112,0	4,1

Таблица 12

Анализ контрольных проб ОТМИ
($n = 5$; $P = 0,95$)

Растворитель	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Диоксан	3,7	$3,6 \pm 0,7$	0,069
	99,2	$98,8 \pm 0,9$	0,010
Хлороформ	5,3	$5,2 \pm 0,6$	0,040
	95,4	$95,1 \pm 0,3$	0,009
ДМФА	4,8	$4,6 \pm 0,4$	0,031
	112,0	$108,6 \pm 4,1$	0,013
Пропанол-2	4,0	$4,1 \pm 0,6$	0,070
	95,2	$95,4 \pm 0,2$	0,010

Сущность сольватохромии исследованных соединений можно объяснить следующим образом. Если в молекуле при электронном переходе более полярным оказывается основное состояние, то вследствие его более сильной сольватации истинный дипольный момент значительно снижается по сравнению с изолированной молекулой и энергия перехода повышается (вариант I). Это ведет к повышению частоты и уменьшению длины волны перехода, и чем более полярным будет растворитель, тем сильнее будет смещен в коротковолновую область электронный переход. В таком случае наблюдается гипсохромный эффект. Если же более полярным окажется возбужденное состояние молекулы, то будет наблюдаться батохромный эффект (вариант II).

Поскольку малеинимиды обладают отрицательным сольватохромным эффектом, то, очевидно, поведение их молекул при электронном переходе

описывается вариантом I. Для проверки справедливости этого предположения были рассчитаны электронные конфигурации и дипольные моменты мономалеинимидов в основном и возбужденном состояниях. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы, одноэлектронные плотности на атомах и дипольные моменты малеинимидов рассчитывались с помощью программного комплекса Hyper Chem 6 на ПЭВМ. Пример расчета приведен на рис. 3 для молекулы ФМИ. Расчет показал, что молекулы мономалеинимидов плоские, у них наблюдается наличие развитой р- π сопряженной системы. В ближней УФ-области у молекул этих соединений могут наблюдаться два электронных перехода: коротковолновый $n \rightarrow \pi^*$, который имеет максимум при 185–210 нм и обычно скрыт границей пропускания растворителя. И более длинноволновый $\pi \rightarrow \pi^*$, который и наблюдается в спектрах поглощения малеинимидов и фенилендиаминов.

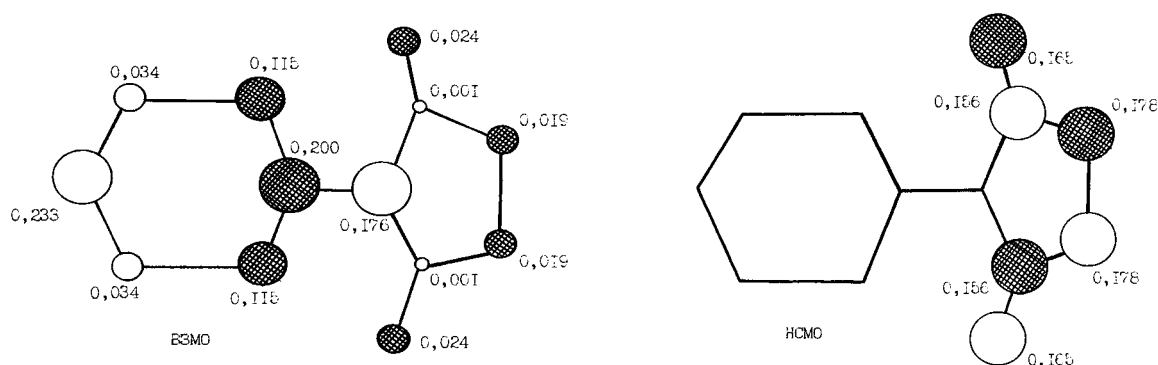


Рис. 3. Равновесная геометрическая конфигурация и одноэлектронные плотности молекулы ФМИ в основном (ВЗМО- n) и первом возбужденном (НСМО- π^*) состоянии

Из рисунка 3 видно, что при переходе молекулы ФМИ из основного в возбужденное состояние происходит перенос электронной плотности с атома азота на атом кислорода сопряженной карбонильной группы. Поэтому дипольный момент основного состояния (μ_g) будет значительно больше, чем дипольный момент возбужденного состояния молекулы (μ_e) (табл. 13).

Природа заместителя существенно влияет на сольватохромную чувствительность соединения — λ_p . Так, например, наблюдается зависимость λ_p от величины эффективной константы заместителя σ^0 . Для электронодонорных заместителей, увеличивающих дипольный момент молекулы мономалеинимида в основном состоянии, наблюдается возрастание λ_p (коэффициент b в уравнении 4). Электроноакцепторные заместители уменьшают сольватохромную чувствительность (рис. 4).

Уравнение, аппроксимирующее эту зависимость имеет вид:

$$\lambda_p = 0,922 - 0,020 \delta^\circ. \quad (5)$$

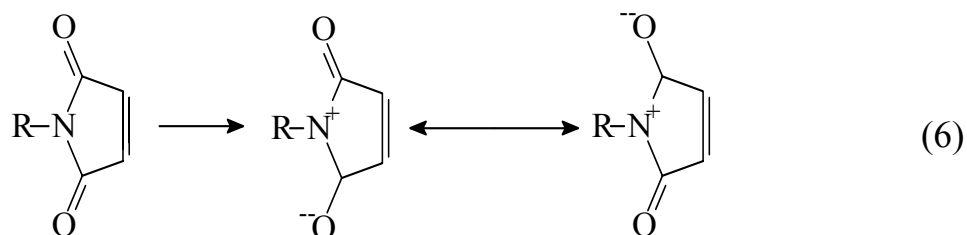
Коэффициент корреляции равен 0,990.

Таблица 13

Рассчитанные дипольные моменты мономалеинимидов

Имид	μ_g , усл. ед.	μ_e , усл. ед.	$\Delta\mu$, усл. ед.
ФМИ	12,96	1,92	11,04
ОТМИ	19,57	2,35	17,22
ПТМИ	17,31	2,29	15,02
НФМИ	5,46	1,10	4,36
ИФМИ	10,07	1,73	8,34

Наличие в малеинимидах электронодонорных и электроноакцепторных заместителей позволяет предположить следующую схему механизма с переносом заряда:



Мезомерные структуры на приведенной схеме отличаются большим перераспределением заряда, и оно локализовано в части имидного цикла молекулы, причем в состав их включена сопряженная система. Ожидаемый сольватохромный эффект не будет столь значительным, как у соединений, подобных N-феноксипиридиниевому бетаину, потому что, во-первых, невелико расстояние между центрами положительного и отрицательного заряда в мезомерных структурах, и, во-вторых, в цвитерионное состояние вносят вклад две мезомерные структуры, а не одна.

Большая сольватохромная чувствительность дималеинимидов по сравнению с мономалеинимидами объясняется наличием двух хромофоров, расположенных под углом друг к другу, и вследствие этого более значительными величинами дипольных моментов молекул.

Сольватохромия малеинимидов может с успехом использоваться для их определения в сложной смеси, когда она содержит мешающие компоненты. При выборе оптимального растворителя для спектрофотометрического определения малеинимидов используется графическая зависимость $\lambda_{\max}$ от E_T^N . При этом возможны три случая.

1. Определяемый малеинимид и мешающий компонент являются соединениями с отрицательным сольватохромным эффектом, например, два мономалеинимида. Этот случай схематически представлен на рисунке 5 (1 – соединение с большим сольватохромным эффектом, например, ФМИ; 2 – соединение с меньшим сольватохромным эффектом, например, НФМИ: $\lambda_{p1} > \lambda_{p2}$). Из рисунка следует, что наилучшим растворителем в этом случае будет растворитель с наименьшим значением величины E_T^N , т.е. малополярный растворитель, так как при этом различие в значениях длин волн максимумов спектров поглощения будет максимальным, и, следовательно, ошибка при определении, обусловленная их совместным поглощением, будет минимальной. Этот растворитель и следует выбирать при условии, что выбору не припятствуют какие-либо ограничения: низкая растворимость вещества в выбранном растворителе, его разрушение или химическая модификация.

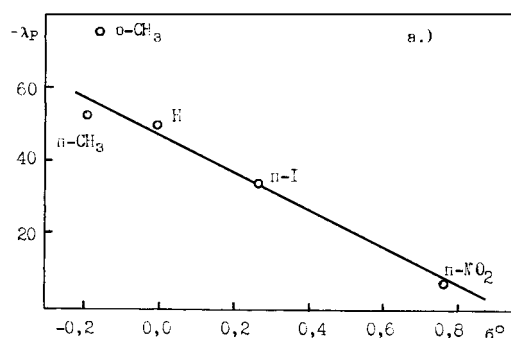


Рис. 4. Зависимость λ_p от δ°

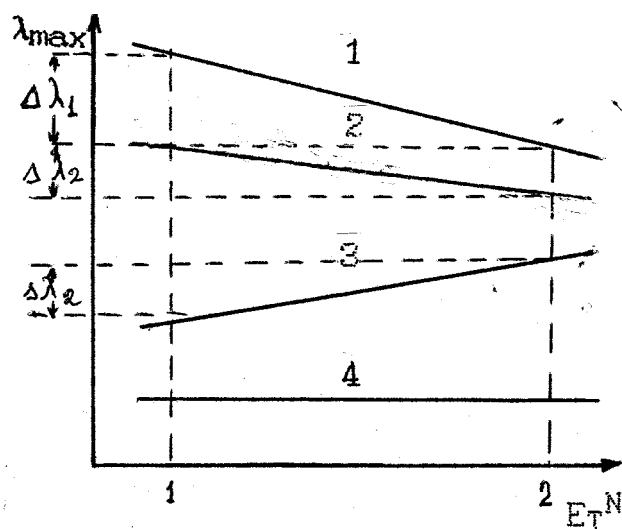


Рис. 5. К выбору оптимального растворителя

2. Определяемый малеинимид и мешающий компонент являются соединениями с различными по знаку сольватохромными эффектами 1 – соединение с гипсохромным эффектом, например, ПТМИ; 3 – соединение с батохромным эффектом, например ПМАК. В этом случае можно выбрать либо малополярный, либо сильнополярный растворители в зависимости от возможностей лаборатории.

3. Мешающее соединение не проявляет сольватохромного эффекта (зависимость 4 на рис. 4). В этом случае оптимальный растворитель выбирается сопоставлением спектров поглощения присутствующих в смеси мешающих веществ с графической зависимостью для данного малеинимида $\lambda_{\max} = f(E_T^N)$. Такое сопоставление приведено в качестве примера для ОТМИ на рис. 6, из которого видно, что оптимальными растворителями для смесей состава ОТМИ + стирол + малеиновый ангидрид и ОТМИ +

малеиновый ангидрид(МА) + метилметакрилат (ММА) будут соединения с $E_T^N < 0,3$. К ним относятся диоксан и хлороформ.

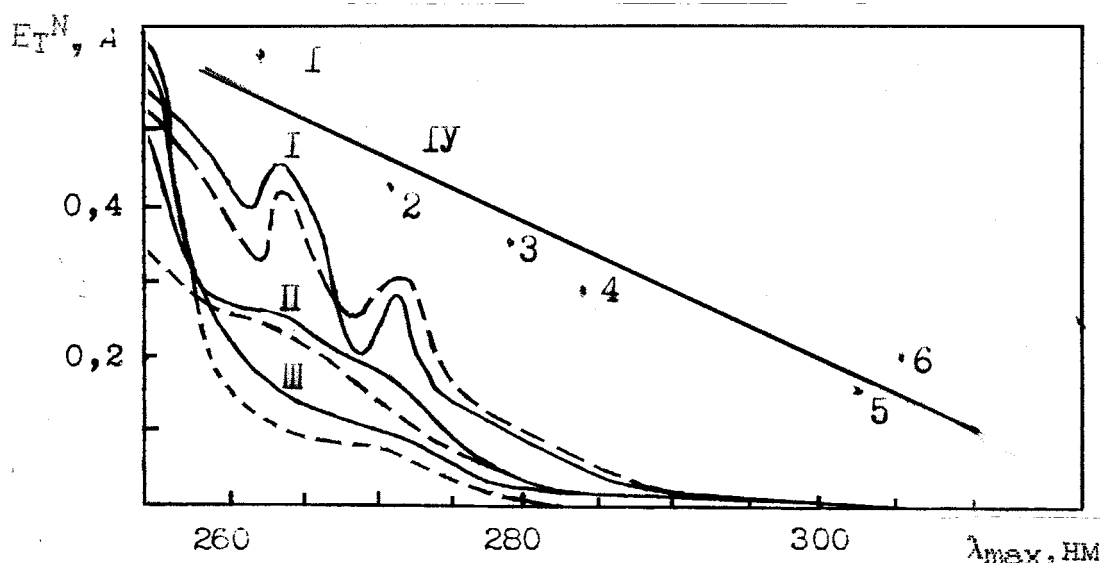


Рис. 6. Спектры поглощения стирола (I), малеинового ангидрида (II), метилметакрилата (III) в хлороформе - - - и диоксане — и связь E_T^N с $\lambda_{\max}$ (IV) для ОТМИ в различных растворителях: 1 – вода, 2 – этанол, 3 – пропанол-2, 4 – ДМФА, 5 – диоксан, 6 – хлороформ

Для проверки этого положения нами было исследовано мешающее влияние этих компонентов на спектрофотометрическое определение малеинимидов в диоксане, хлороформе и пропанол-2. Границы мешающего влияния (процентное содержание в двухкомпонентной смеси) этих соединений на спектрофотометрическое определение мономалеин-имидов приведены в таблице 14.

Таблица 14

Границы мешающего влияния веществ на спектрофотометрическое определение мономалеинимидов в хлороформе

Имид	МА	Стирол	ММА
ОТМИ	не мешает	не мешает	не мешает
ПТМИ	не мешает	не мешает	не мешает
ФМИ	90	не мешает	не мешает
НФМИ	80	50	80
НМИ	75	45	75

Эти предположения проверялись анализом промышленной мономерной композиции: 40% стирола, 20% малеинового ангидрида, 40% малеин-

имида и связующего ПАИС-104, содержащего дималеинимид и до 15% соответствующего диамина. Результаты приведены в таблице 15.

Таблица 15

Результаты анализа мономерных композиций и ПАИС-104 на содержание малеинимидов ($n = 5$; $P = 0,95$)

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r	Погрешность определ., %
ОТМИ	25,0	24,4±1,3	0,025	2,4
ПТМИ	25,0	24,6±1,5	0,030	1,6
ФМИ	25,0	24,9±1,0	0,015	0,4
НФМИ	25,0	25,2±1,2	0,020	0,8
НМИ	25,0	24,7±1,3	0,027	1,2
ФДМИ	20,0	19,4±0,7	0,035	3,0
ДМИДФМ	10,0	9,7±0,5	0,042	3,0

В шестой главе приведены результаты исследований по разработке высокочувствительных методов анализа малеинимидов, позволяющих определять их в объектах окружающей среды. К таким методам относятся кинетические методы анализа (КМА) и флуориметрия.

В результате предварительных исследований было установлено, что малеинимиды являются эффекторами каталитических свойств меди (II) в реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода, причем активирующий или ингибирующий эффекты (в зависимости от природы имида и растворителя) пропорциональны концентрации имидов (рис. 7).

Это позволило применить КМА для высоко чувствительных определений дималеинимидов – ГМДМИ, ФДМИ, ДМИДФМ; мономалеинимидов – ФМИ, ПТМИ; амидов малеиновой кислоты – ПМАК и ТМАК.

Вследствие низкой растворимости малеинимидов в воде использовали органические растворители, из числа которых выбирали оптимальный для каждого малеинимида (табл. 16). Остальные реактивы растворяли в воде. Методика выполнения измерений по методу тангенсов следующая. В градуированную пробирку вносили различные количества рабочего раствора малеинимида; 1,0 мл гидрохинона с концентрацией 2,0 мг/мл; 2,0 мл раствора, содержащего 2,0 мкг/мл ионов меди (II); 0,5 мл 16% раствора пероксида водорода и объем доводили до 10 мл боратым буферным раствором с $pH = 6,8$. Полученный раствор перемешивали и часть его помещали в стеклянную кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и проводили измерения оптической плотности на фотоэлектроколориметре КФК-2 через 15 с на протяжении 3 мин, после чего полученные кинетические зависимости обрабатывали по МНК с целью получения уравнения градуировочной зависимости.

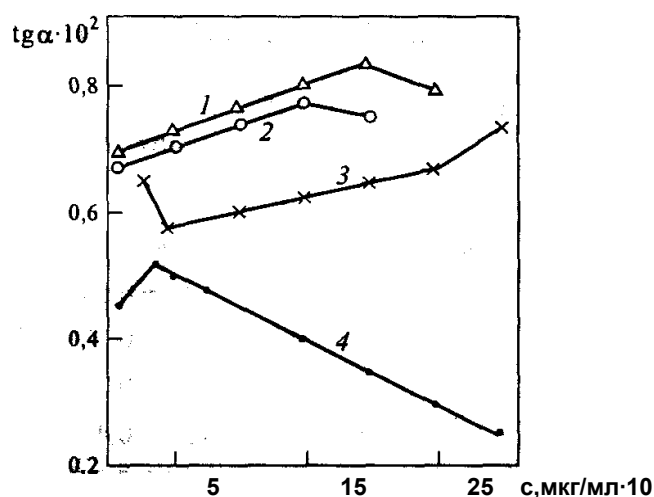


Рис. 7. Зависимость скорости индикаторной реакции от концентрации малеинимида в различных растворителях:
 1 – ДМИДФМ в ДМСО + вода;
 2 – ФМИ в ДМСО+Н₂О;
 3 – МФДМИ в диоксане + вода; 4 – ГМДМИ в ДМСО + вода

Некоторые метрологические характеристики приведены в таблице 16.

Таблица 16
 Метрологические характеристики определения малеинимидов КМА

Раствор малеинимида	Оказываемый эффект	Интервал определяемых концентраций, мкг/мл
ФМИ в ДМСО	активирует	0,05–1,5
ПТМИ в диоксане	ингибирует	0,05–0,45
ФДМИ в диоксане	активирует	0,05–2,0
ДМИДФМ в ДМСО	активирует	0,05–2,0
ГМБМИ в ДМСО	ингибирует	0,3–3,0
ПМАК в ацетоне	ингибирует	0,05–0,52
ТМАК в ацетоне	ингибирует	0,08–0,52

В таблице 17 приведены результаты анализа контрольных проб малеинимидов и мономалеинамидов по методу «взято – найдено».

Результаты, приведенные в таблицах 16, 17, показывают, что, разработанная методика определения малеинимидов с помощью КМА является весьма чувствительной, простой и обладает хорошей воспроизводимостью, что позволяет использовать ее для анализа объектов окружающей среды. Она может быть также использована для определения степени превращения мономера ФМИ в полимер. Определению не мешает малеиновый ангидрид.

Таблица 17

Результаты определения малеинимидов КМА в контрольных пробах
(n = 6, P = 0,95)

Малеинимид	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s _r
ФМИ	0,30	0,34±0,05	0,07
	0,90	0,92±0,03	0,05
ПТМИ	0,10	0,13±0,05	0,20
	0,30	0,33±0,05	0,13
ФДМИ	0,80	0,82±0,04	0,05
	1,20	1,24±0,04	0,04
БМИДФМ	0,90	0,92±0,03	0,05
	1,50	1,49±0,09	0,04
ГМБМИ	0,60	0,62±0,02	0,07
	1,20	1,24±0,04	0,05
ПМАК	0,40	0,46±0,06	0,01
ТМАК	0,50	0,52±0,02	0,04

Активирующее действие малеинимидов объясняется образованием промежуточных комплексных соединений, в состав которых входят: катализатор, окислитель, восстановитель и активатор. Ингибирующее влияние ГМДМИ, по-видимому, осуществляется по механизму неконкурентного ингибирования, т.е. он может взаимодействовать как с катализатором, так и с комплексным соединением катализатора с восстановителем или окислителем. При этом образуется неактивное комплексное соединение.

Аналогичные объяснения можно распространить на ингибирующие свойства исследованных амидов малеиновой кислоты, у которых нарушена цикличность структуры, что облегчает образование ими координационных соединений с ионами меди (II).

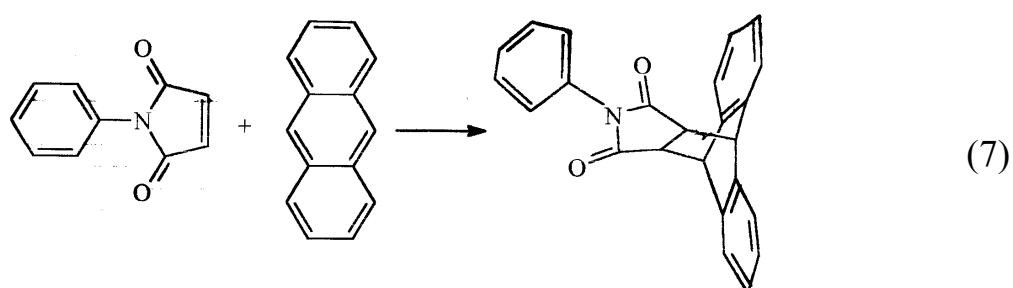
Определение малеинимидов кинетическими методами анализа относятся к шестой группе методов определения, реакционно-аналитическим центром которой является атом азота имидного цикла.

Флуориметрия относится к исключительно высоко чувствительным методам анализа и широко применяется для определения как неорганических, так и органических соединений. Поскольку для анализа загрязненности окружающей среды необходимы именно такие методы, то нами были проведены исследование в этом направлении. В результате проведенных исследований было установлено, что собственной люминесценцией обладает лишь 4,4'-дималеинимидадифенилметан (ДМИДФМ), причем проявляет батохромный сдвиг при использовании различных органических растворителей. Спектры возбуждения ДМИДФМ проявляют гипсохромный эффект. Положение максимумов спектров возбуждения и

флуоресценции ДМИДФМ хорошо коррелирует с параметром E_T^N многих исследованных растворителей и аппроксимируется соответствующими уравнениями.

М-фенилендималеинимид (ФДМИ) способен флуоресцировать после предварительной обработки его диоксанового раствора конц. HNO_3 , причем максимальная интенсивность свечения достигается через сутки. Оптимальной длиной волны возбуждения является $\lambda_{возб} = 416$ нм, а флуоресценции $\lambda_{фл} = 500$ нм.

N-фенилмалеинимид (ФМИ) можно определять, используя его гасящее действие на флуоресценцию антрацена, по реакции циклоприсоединения Дильса–Альдера (уравнение 7).



Метрологические характеристики метода флуориметрического определения малеинимидов приведены в таблице 18.

Таблица 18

Метрологические характеристики флуориметрического определения малеинимидов ($n = 9$; $P = 0,95$)

Имид	Интервал опред. конц., нг/мл	Взято, нг/мл	Найдено, нг/мл	s_r
ДМИДФМ в ацетоне	2,0–140,0	40,0	44,0±4,0	0,06
ДМИДФМ в ДМФА	4,0–160,0	53,0	55,0±0,5	0,06
ФДМИ	100,0–3000,0	48,0	50,0±0,5	0,05
ФМИ	0,17–1,73	0,34	0,31±0,07	0,09

В седьмой главе приводятся результаты исследований по разработке методов определения промежуточных продуктов технологического процесса получения желтой компоненты для получения цветных фотоматериалов. Получение малеинимидов протекает через стадию образования соответствующих амидов малеиновой кислоты, которые получают в результате взаимодействия малеинового ангидрида с соответствующим амином. Следовательно, промежуточными продуктами в технологической схеме получения малеинимидов являются фенилендиамин и мономалеинамиды, определение некоторых из них приведено в главах 5 (ПМАК, ОФДА, МФДА, ПФДА) и 6 (*o*-толилмоноамид и *n*-

толилмоноамид малеиновой кислоты). Для технологической схемы получения желтой компоненты разработаны методы определения четырех промежуточных продуктов: натриевая соль 2-хлорнитробензол-5-сульфокислоты (НХБСК) + диметиловый эфир 5-аминоизофталевой кислоты (ДМЭФК) → 2-хлор-5(3',5'-дикарбметоксифе-нилсульфамидо)-нитробензол (ХМФБ) → 2-хлор-5(3',5'-дикарбметоксифе-нилсульфамидо)-анилин (ХМФА).

НХБСК определяли фотометрированием при 440 нм продукта взаимодействия раствора соли в ДМФА с гидроксидом тетраметиламмония. ДМЭФК определяли методом фотометрирования диоксанового раствора при 340 нм, а также флуориметрически при 440 нм и длине волны возбуждения 338 нм. ХМФБ определяли по методике, аналогичной определению НХБСК. ХМФА определяли фотометрированием продукта конденсации его диоксанового раствора с *n*-диметиламинобензальдегидом. Некоторые метрологические характеристики методик приведены в таблице 19.

Таблица 19

Метрологические характеристики определения промпродуктов
желтой компоненты

Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Взято, кг/млм	Найдено, мкг/мл	s_f
НХБСК			
0,3–80,0	1,6	1,7±0,1	0,06
ДМЭФК			
Спектрофотометрический метод			
2,0–23,0	5,46	5,52±0,2	0,016
Флуориметрический метод			
0,2–2,0	0,88	0,90±0,12	0,023
ХМФБ			
10,0–100,0	0,040	0,038±0,002	0,02
ХМФА			
2,0–100,0	28,54	28,64±0,20	0,02

В заключении приводится сводная таблица 20 разработанных методов определения всех исследованных азотсодержащих соединений различными методами молекулярной спектроскопии, сопоставленные между собой. Всего разработано 137 методик для 20 веществ. Из них около 100 относится к малеинидам. Согласно нашей классификации выделено восемь групп реакционно-аналитических центров, позволяющих получить аналитический сигнал. Нами использованы свойства семи групп, за исключением четвертой (свойства карбонильной группы), которая описана в литературе. Однако следует отметить, что возможности групп нами далеко не исчерпаны. Например, фенильный радикал можно не только

нитровать (вторая группа РАЦ), но и получать соответствующие амины, которые можно определять по реакциям образования азосоединений, хинониминовых соединений (индофенолов, индоаминов), продуктов конденсации с карбонильными соединениями и других.

Таблица 20

Методы определения азотсодержащих соединений и интервалы определяемых концентраций

Соединение	$\Phi_{\text{аф}}$	Φ	$\text{С}\Phi_{\text{г}}$	$\text{С}\Phi_{\text{сх}}$	КМА	$\Phi_{\text{л}}$
НФМИ	0,5–30	–	0,5–10 0,5–30	5; 0,3–40	–	–
ОТМИ	0,5–50	–	1,0–100 0,5–100	5; 1,2–128	–	–
ПТМИ	0,9–50	–	1,0–100 0,5–80	5; 1,6–160	2; 0,05–0,45	–
ФМИ	0,9–60	–	1,0–100 0,3–100	6; 0,2–80	0,05–1,5	0,17–1,8
НМИ	0,6–30	–	1,0–100 0,4–80	5; 0,5–20	–	–
ИФМИ	–	–	1,0–70	5; 0,5–100	–	–
ПМИ	–	–	–	5; 0,6–110	–	–
ФДМИ	2,5–100	–	0,2–10	9; 0,6–100	2; 0,01–2,5	0,1–3,0
ДМИДФМ	1,5–90	–	0,2–9	6; 0,2–80	0,05–2,0	8; 0,002–0,25
ГМДМИ	–	–	–	6; 1,0–220	2; 0,05–3,0	–
ПМАК	–	–	–	6; 0,01–80	2; 0,05–0,54	–
ТМАК	–	–	–	–	2; 0,05–0,54	–
ДКМАДФМ	–	–	–	6; 0,1–100	–	–
ОФДА	–	0,8–100	–	5; 0,6–100	–	–
МФДА	–	0,6–100	–	5; 0,6–100	–	–
ПФДА	–	0,8–100	–	5; 0,6–100	–	–
НХБСК	0,3–80	–	–	–	–	–
ДМЭФК	2,0–23	–	–	–	–	–
ХМФБ	3; 10–120	–	–	–	–	0,2–2,0
ХМФА	–	2–100	–	2–160	–	–

Примечание: $\Phi_{\text{аф}}$ – фотометрическое определение в виде *аци*-формы; Φ – фотометрическое определение в виде азосоединения; $\text{С}\Phi_{\text{г}}$ – спектрофотометрическое определение в виде гидролизатов; $\text{С}\Phi_{\text{сх}}$ – спектрофотометрическое определение на основе сольватохромии; КМА – кинетические методы анализа; $\Phi_{\text{л}}$ – флуориметрическое определение; В колонке $\text{С}\Phi_{\text{г}}$ первая строка – гидролиз в 0,1 М растворе HCl; вторая строка относится к гидролизу соединения в концентрированной уксусной кислоте.

Концентрация для флуориметрического определения ФМИ приведена в нг/мл. Первая цифра указывает число методик, разработанных нами данным методом, далее указывается интервал определяемых концентраций в мкг/мл, в котором соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бэра.

Широкий спектр методик, различающихся чувствительностью (от десятых долей нг до десятков мкг), сложностью (от многостадийных, как, например, определения в виде *аци*-форм, до одностадийных: прямая спектрофотометрия в среде органических растворителей), длительностью (от десятков часов до нескольких минут), воспроизводимостью результатов определения дает хорошие возможности для аналитической службы в анализе широкого круга различных объектов окружающей среды и решения различного рода производственных задач.

Аналитический контроль за содержанием малеинимидов необходим на стадии технологического процесса получения мономеров. Здесь применимы методы определения малеинимидов в виде *аци*-формы их нитросоединений, в виде гидролизатов и непосредственной спектрофотометрией с использованием органических растворителей, поскольку не требуются высокая чувствительность. В то же время названные методы имеют определенное преимущество по сравнению с титриметрическими: требуется небольшие количества пробы, не нужно готовить и использовать смешанные в определенных соотношениях органические растворители, нет необходимости использования индикаторов, подбор которых иногда довольно затруднителен. Все сказанное относится и к анализу композитов и связующих на основе малеинимидов, причем фотометрический метод определения малеинимидов в виде *аци*-формы их нитросоединений имеет несомненные преимущества в анализе многокомпонентных систем, представляющих смесь фенилмалеинимида с малеинимидами, не содержащими такой радикал и, следовательно, не способными образовывать соли *аци*-формы. Существенным достоинством при анализе многокомпонентных систем обладает метод с использованием сольватохромии, поскольку позволяет определять необходимый компонент без предварительного разделения подбором соответствующего растворителя. Сольватохромия известна давно, однако впервые использовать это явление для аналитических целей предложено нами.

Разработке методологии использования сольватохромии способствовало использование нормализованного параметра полярности растворителей – E_T^N , который линейно связан с важнейшей аналитической характеристикой длиной волны максимума спектра поглощения – $\lambda_{\max}$.

Определяемый из этой зависимости – λ_p (коэффициент эффективности сольватохромии, предложенный нами) линейно связан с эффективными константами заместителей в фенильном радикале N-замещенных

мономалеинимидов и аппроксимируется двухпараметровым уравнением с коэффициентом корреляции 0,99.

Определение малеинимидов в объектах окружающей среды (анализ воздушной и водной среды, например, промстоков) и степени превращения в полимер в реакциях гомополимеризации и сополимеризации представляют следующие задачи аналитического контроля с применением высокочувствительных методов. Кинетические методы анализа и флуориметрия относятся к таким способам определения. Фотометрические и спектрофотометрические методы также можно использовать для этих целей, однако они требуют увеличения пробы и соответственно времени отбора. Кроме того, необходимо иметь в виду, что такие факторы, как солнечная радиация в присутствии влаги, кислот и относительно повышенной температуре способствуют не только разрушению токсикантов, но и превращению их в другие формы, не определяемые нашими разработанными методами.

Нами разработаны методы определения 20 различных азотсодержащих соединений, большей частью из которых являются моно- и дималеинимиды. Их число не ограничивается изученными нами имидами. Разработанные нами методы дают методологию решения аналитических задач в определении широкого круга других различных малеинимидов. Например, использованная нами реакция Дильса-Альдера для сверхчувствительного флуориметрического определения N-фенилмалеин-имида (порядка 0,2 нг/мл), может быть использована для определения других малеинимидов.

На основании проведенных исследований сделан оригинальный подход к методологии создания методики определения. Методология разработки методики определения такова. В структурной формуле молекулы нового соединения (моно- или дималеинимида) выделяются реакционно-аналитические центры или части молекулы, например, функциональные группы, способные дать аналитический сигнал в результате проведения какой-либо химической реакции, подобно рассмотренным в данной работе. Выбор реакционно-аналитического центра проводится тщательно и критически с учетом всевозможных химических реакций, удобства и возможности их проведения. После чего проводится экспериментальная проверка и отработка методики определения исследуемого соединения.

ВЫВОДЫ

1. Развита теоретическая и практическая основы современной аналитической химии малеинимидов с использованием методов молекулярной спектроскопии: фотометрии, спектрофотометрии, кинетических

методов анализа с фотометрической индикацией и флуориметрии, защищенных восемью патентами РФ.

2. Предложены универсальная классификация способов определения малеинимидов и на ее основе научно-методологический подход для разработки методов их определения путем выделения реакционно-способных групп атомов, используемых для получения аналитического сигнала.

3. Разработаны теоретические и практические основы чувствительного фотометрического метода определения (до $n \cdot 10^{-7}$ г/мл) N-фенилзамещенных мономалеинимидов и (до $n \cdot 10^{-6}$ г/мл) дималеинимидов, основанный на свойстве фенильного радикала нитроваться, с последующим получением соли *аци*-формы. Метод позволяет проводить селективные определения малеинимидов в присутствии веществ, не способных образовывать соли *аци*-формы.

4. Впервые использована способность малеинимидов подвергаться кислотному гидролизу для их количественных определений. Установлено, что наилучшим гидролизующим реагентом для монофенилзамещенных малеинимидов является концентрированная уксусная кислота, а для дималеинимидов – концентрированная азотная кислота. Процесс гидролиза останавливается на стадии образования соответствующих амидов малеиновой кислоты, которые дают аналитический сигнал. Чувствительность определений достигает $n \cdot 10^{-7}$ г/мл.

5. В результате исследования электронных спектров поглощения малеинимидов и фенилендиаминов в различных органических растворителях было обнаружено, что для них характерен отрицательный сольватохромный эффект (гипсохромный сдвиг). Предложена количественная характеристика сольватохромного эффекта – коэффициент эффективности сольватохромии λ_p . Значения λ_p равны тангенсу угла наклона зависимости $\lambda_{\text{макс}}$ спектров поглощения соединения от величины эмпирического спектроскопического параметра полярности растворителей $-E_T^N$. Его величина характеризует максимальный сдвиг длины волны максимума спектра поглощения при смене наименее полярного растворителя на наиболее полярный и лежит в пределах от 5 до 200 нм в зависимости от природы соединения.

6. Сольватохромия малеинимидов обусловлена внутримолекулярными переносом заряда, локализованным в малеинимидном хромофоре и сопровождается изменением (уменьшением) дипольных моментов молекул при переходе из основного в возбужденное состояние, что подтверждено специальными квантово-химическими расчетами.

Впервые предложено практическое использование явления сольватохромии в аналитических целях. На примере анализа малеинимидов в различных объектах (композитах и связующих) показано, что, меняя растворители различной полярности, удастся избежать либо значительно

уменьшить мешающее влияние компонентов анализируемых смесей, а также существенно (в 10–100 раз) изменять чувствительность аналитических определений.

7. Обнаружено, что малеинимиды и малеинамиды способны активировать либо ингибировать каталитические свойства ионов меди (II) в реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода пропорционально введенному количеству, что послужило основой для разработки методик их определения кинетическими методами анализа с высокой чувствительностью на уровне 0,05 мкг/мл.

8. Исследованы спектральные характеристики собственной флуоресценции дималеинимидадифенилметана в различных растворителях, стимулированной воздействием азотной кислоты на *m*-фенилендималеинимид и способность N-фенилмалеинимида гасить флуоресценцию антрацена, что позволило создать чувствительные методики (порядка 0,2–2,0 нг/мл) определения этих соединений.

9. С целью повышения качества продукции разработан комплекс методик определения промежуточных продуктов в части технологического процесса получения мономалеинимидов (амидов малеиновой кислоты) и желтой компоненты (натриевой соли 2-хлорнитробензол-5-сульфо кислоты, диметилового эфира 5-аминоизофталевой кислоты, 2-хлор-5(3',5'-дикарбметоксифенилсульфамидо)-нитробензола и 2-хлор-5(3',5'-дикарбметоксифенилсульфамидо)-анилина) для производства цветных кино- и фотоматериалов с достаточно удовлетворительной чувствительностью и воспроизводимостью.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

а) Монографии:

1. Исаев Р.Н. Методы количественного определения малеинимидов: Монография. – Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2001. – 145 с.

б) Статьи:

2. Исаев Р.Н., Замятина Л.И. Фотометрическое определение 2-хлор-5(3',5'-дикарбметоксифенилсульфамидо)-нитробензола // Физико-химические методы исследования химических процессов: Межвуз. сб. – Барнаул: Из-во Алт. гос. ун-та, 1988. – С. 61–65.

3. Исаев Р.Н., Бебко Т.Л. Определение содержания 4,4'-бисмалеинимидадифенилметана спектрофотометрическим и флуориметрическим методами // Пласт. массы. – 1990. – №8. – С. 85–86.

4. Исаев Р.Н., Абрамович Е.А. Фотометрическое и флуориметрическое определения диметилового эфира 5-аминоизофталевой кислоты // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. – 1991. – Т. 34. – №5. – С. 123–124.
5. Исаев Р.Н., Прилуцких Т.И. Фотометрическое определение 2-хлор-(3',5'-дикарбметоксифенилсульфамидо)-анилина с п-диметиламинобензальдегидом // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 1991. – Т. 34. – №9. – С. 22–24.
6. Исаев Р.Н., Коровина В.П. Определение гексаметиленбисмалеинимида кинетическим методом // Пласт. массы. – 1991. – №7. – С. 50–51.
7. Исаев Р.Н., Плешкова Е.А. Определение содержания м-фениленбисмалеинимида // Пласт. массы. – 1992. – №1. – С. 16–17.
8. Исаев Р.Н., Капелькина Е.Н. Спектрофотометрическое определение N-фенилмалеинимида // Завод. лабор. 1992. – Т. 58. – №12. – С. 722 – 723.
9. Исаев Р.Н., Лещинская В.А. Определение некоторых малеинимидов кинетическим методом // Гигиена и санитария. – 1993. – №6. – С. 71–72.
10. Исаев Р.Н., Дмитриев В.А. Спектрофотометрическое определение 4,4'-дикарбоксималеинамидодифенилметана в различных растворителях // Завод. лабор. – 1995. – Т. 61. – №9. – С. 9–11.
11. Исаев Р.Н., Жуковский А.В. Спектрофотометрическое определение N-фенилмалеинимида в различных средах // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 61. – №11. – С. 1146–1149.
12. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Влияние природы растворителя на спектрофотометрическое определение м-фениленбисмалеинимида // Завод. лабор. – 1996. – Т. 62. – №5. – С. 10–13.
13. Исаев Р.Н. Определение малеинимидов кинетическим методом // Завод. лабор. Диагн. материал. – 1996. – Т. 62. – №11. – С. 5–7.
14. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Влияние природы растворителей на спектрофотометрическое определение п-нитрофенилмалеинимида и пиодфенилмалеинимида // Пласт. массы. – 1996. – №5. – С. 10–13.
15. Исаев Р.Н., Федорищева А.В. Спектрофотометрическое определение дибутилфталата // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. – 1997. – Т. 40. – №1. – С. 21–25.

16. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Спектрофотометрическое определение толилмалеинимидов // Завод. лабор. – 1997. – Т. 63. – №1. – С. 13–16.

17. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Спектрофотометрическое определение нафтилмалеинимида и пиридилмалеинимида // Гигиена и санитария. – 1997. – №2. – С. 61–62.

18. Исаев Р.Н., Мерзлякова Е.П. Спектрофотометрическое и фотометрическое определение м-фенилендиамина // Пласт. массы. – 1997. – №7. – С. 10–12.

19. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Шечков Г.Т. Спектрофотометрическое определение N-1-нафтилмалеинимида // Пласт. массы. – 1997. – №6. – С. 8–10.

20. Исаев Р.Н., Козырева Е.В. Спектрофотометрическое определение гексаметиленбисмалеинимида с использованием различных растворителей // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. – 1998. – №2. – С. 18–20.

21. Исаев Р.Н., Сыровежкина О.Л., Ишков А.В. Влияние природы растворителей на флуориметрическое определение 4,4'-бисмалеинимидадифенилметана // Завод. лабор. – 1998. – Т. 64. – №4. – С. 6–8.

22. Исаев Р.Н., Фарафонова Т.И., Ишков А.В. Спектрофотометрическое определение 4,4'-бисмалеинимидадифенилметана в различных органических растворителях // Завод. лаборат. – 1998. – Т. 64. – №11. – С. 6–9.

23. Исаев Р.Н., Мерзлякова Е.П. Спектрофотометрическое определение 1,2-фенилендиамина в различных растворителях // Завод. лабор. Диагн. матер. – 1999. – Т. 65. – №1. – С. 16–19.

24. Исаев Р.Н., Мерзлякова Е.П. Спектрофотометрическое и фотометрическое определение 1,4-фенилендиамина // Гигиена и санитария. – 1999. – №4. – С. 64–67.

25. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Спектрофотометрическое определение малеинимидов в виде малеинамидокислот // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54. – №4. – С. 387–390.

26. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Лобанова Т.И. Использование сольватохромии при спектрофотометрическом определении N-2-пиридилмалеинамидокислоты // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54. – №6. – С. 608–612.

27. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Аналитический контроль за 4,4'-бисмалеинимидодифенилметаном // Медицина труда и промышл. экология. – 1999. – №10. – С. 29–32.

28. Исаев Р.Н., Риш И.А. Определение п-толилмалеинимида кинетическим методом // Пласт. массы. – 1999. – №2. – С. 36–37.

29. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Жигулина И.Т. Фотометрическое определение N-*n*-нитрофенилмалеинимида // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55. – №5. – С. 483–485.

30. Исаев Р.Н., Буркова И.А. Определение некоторых малеинамидокислот кинетическим методом // Завод. лаборат. Диагн. материал. – 2000. – Т. 66. – №9. – С. 17–18.

31. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Лобанова Т.В. Спектрофотометрическое определение N-2-пиридилмалеинмоноамида // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56. – №3. – С. 283–286.

32. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Использование сольватохромии для спектрофотометрического определения малеинимидов // Пластические массы. – 2001. – №7. – С. 30–36.

33. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Жигулина И.Т. Фотометрическое определение N-фенилзамещенных мономалеинимидов в виде *аци*-формы их нитросоединений // Журн. аналит. хим. – 2001. – Т. 56. – №9. – С. 933–936.

34. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Фисенко О.В. Определение N-фенилмалеинимида по уменьшению интенсивности флуоресценции антрацена // Журн. аналит. хим. – 2001. – Т. 56. – №12. – С. 1263–1265.

35. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Спектрофотометрическое определение фенилендиаминов в различных растворителях // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57. – №9. – С. 940–944.

в) Авторские свидетельства и патенты:

36. Исаев Р.Н., Вагин В.В., Полякова С.А. Способ количественного определения м-фениленбисмалеинимида // Авт. свид. №1448275, БИ. 1988. №48. – С. 205.

37. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Количественное определение малеинимидов // Патент РФ №2106616. БИ. 1998. №7. – С. 293.

38. Исаев Р.Н., Лобанова Т.В., Ишков А.В. Количественное определение 2-пиридилмалеинамидокислоты // Патент РФ №2141646. БИ. 1999. №32. – С. 251.

39. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Фисенко О.В. Количественное определение N-фенилмалеинимида // Патент РФ №2149384. БИ 2000. №14. – С. 394.

40. Исаев Р.Н., Ишков А.В., Жигулина И.Т. Определение малеинимидов в виде солей аци-формы // Патент РФ №2156454. БИ 2000. №26. – С. 355.

41. Ишков А.В., Исаев Р.Н., Шечков Г.Т. Способ количественного определения N-фенилмалеинимида // Патент РФ №2164678. БИ 2001. №9. – С. 219.

42. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Способ количественного определения N-замещенных мономалеинимидов // Патент РФ 2163371. БИ. 2001. №5. – С. 334.

43. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Способ количественного определения дималеинимидов // Патент РФ 2175124. БИ. 2001. №29. – 5 с.

Подписано в печать 26.02.2003. Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 2,0.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 100 экз. Заказ 80.

Типография Алтайского госуниверситета:
656099, Барнаул, ул. Димитрова, 66