

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ АМФИФИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ БРОМИСТЫЙ ТРИМЕТИЛЦЕТИЛАММОНИЙ+H₂O

С. Г. КАЗАРЯН, Р. А. БАГДАСАРЯН, Г. Г. АКОПЯН
и А. Х. ПОЧИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 14 IX 1982

Изопиестическим и кинетическим методами исследованы стабильность амфифильной системы бромистый триметилцетиламмоний+вода, процессы установления равновесного состояния и влияние электролитов.

Показано, что существует определенное время выдержки раствора, в течение которого система приходит к равновесию. Процесс достижения устойчивого состояния ускоряется при термостатировании.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Одним из поверхностно-активных веществ, широко используемых в мицеллярном катализе [1], является бромистый триметилцетиламмоний (БТЦА). Обладая хорошей растворимостью в воде, устойчивостью к воздействию щелочей при 324К, БТЦА может быть применен и в реакциях, протекающих под действием щелочей [1]. Известно, однако, что результаты, полученные в подобных средах, плохо воспроизводятся, что, скорее всего, обусловлено сложностью строения системы и невозможностью обеспечения идентичных условий [2]. Кроме того, мицеллярная система очень медленно приходит к стационарному состоянию [2, 3].

Нами были исследованы влияние «созревания» растворов амфифильной системы БТЦА+H₂O на их эффективные молекулярные веса и скорость процессов установления равновесного состояния изопиестическим и кинетическим методами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

БТЦА был получен взаимодействием бромистого цетила с приметиламином в абс. эфире. Полученный продукт сначала перекристаллизовывался из этанола, затем из воды. БТЦА при комнатной температуре практически не растворяется в воде, а при 318К растворяется неограниченно. Такая резкая температурная зависимость растворимости БТЦА в воде позволяет повторять циклы растворения и кристаллизации до получения прозрачных водных растворов и выделить БТЦА в чистом виде.

КОН марки «х. ч.» использовался в виде 24% водного раствора, приготовленного на бидистилляте, фильтровался через шоттовский фильтр № 4. Концентрация раствора определялась титрованием кислотой по фенолфталеину. Более разбавленные растворы готовились разбавлением бидистиллятом. Эффективные молекулярные веса (МВ) определялись на приборе измерения молекулярного веса фирмы «Hitachi» модель 115. В качестве стандарта использовался бидистиллят воды.

Кинетические исследования проводились на спектрофотометре «Gillford-250» на длине волны 230 м.м в одной и той же кварцевой кювете, термостатируемой при 308К.

Бромистый 1,5-бис(триметиламмоний)-2-пентин-2 был получен по методике [4].

Эффективные константы ($K_{эф}$) щелочного расщепления дичетвертичной аммониевой соли определялись как тангенс угла наклона прямой в координатах $[-\lg(D_{\infty} - D_t), t]$, где D_{∞} и D_t — оптические плотности раствора в конце реакции и в момент t соответственно (рис. 1).

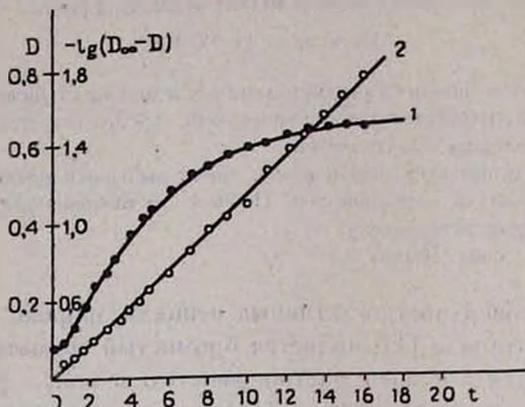


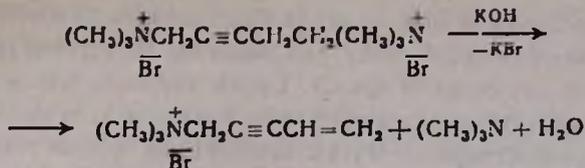
Рис. 1. Кинетическая кривая и ее логарифмическая анаморфоза реакции расщепления бромистого 1,5-бис(триметиламмоний)-2-пентина в 0,1% KOH, 0,35% БТЦА при 308 К. 1 — D , t ; 2 — $-\lg(D_{\infty} - D)$, t .

Образцы выдерживались в термостатируемом шкафу при 308К и в комнатных условиях.

Изокинетическим методом измерялись эффективные молекулярные веса БТЦА в водных растворах в диапазоне концентраций от 3 до 18 г/кг. Полученные данные позволяют считать, что этот метод оказался очень удачным для наблюдения за процессом «созревания» растворов. Воспроизводимые результаты получались только после 7-дневного термостатирования при 308К. Для устойчивых, «созревших» растворов зависимость эффективного МВ БТЦА от его концентрации в воде приведена на рис. 2. Как видим, МВ линейно растут с концентрацией БТЦА от 3 до 9,5 г/кг, с 9,5 до 11,5 г/кг практически остаются постоянными, а далее, до 16 г/кг продолжают линейно расти. Дальнейшее расширение области концентрации ограничено возможностями прибора. Такая зависимость МВ от концентрации БТЦА дает возможность предположить, что существуют концентрации, при которых происходит укрупнение мицеллярных ассоциатов.

За процессами, протекающими в амфифильной системе до установления равновесия, можно следить и кинетическим методом.

В качестве модельной выбрана реакция щелочного расщепления бромистого 1,5-бис(триметиламмоний)-2-пентина [5].



Выбор этой реакции обусловлен тем, что она протекает с измеримой скоростью в разбавленных растворах щелочей.

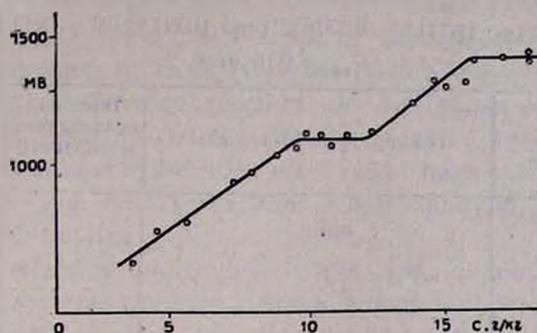


Рис. 2. Зависимость эффективного молекулярного веса БТЦА от его концентрации в воде при $T=308\text{ K}$. Приведенные значения МВ соответствуют созревшим растворам БТЦА (постоянные значения $K_{\text{эфф}}$).

Оказалось, что для свежих образцов концентрация БТЦА практически не влияет на скорость расщепления. Однако с течением времени благодаря изменениям, происходящим в растворе, скорость модельной реакции постепенно уменьшается и процесс практически полностью ингибируется.

В табл. 1 приведены средние времена выдержки растворов, необходимые для достижения постоянного $K_{\text{эфф}}$ модельной реакции. Изменения, происходящие с раствором при хранении, могли быть связаны с поглощением углекислого газа из атмосферы и образованием карбоната. Поэтому скорость расщепления дичетвертичной аммониевой соли измерялась и в растворах карбоната калия [5].

Таблица 1
Среднее время созревания растворов БТЦА в воде и при наличии КОН

Способ хранения образца	Время созревания
При комнатной температуре	2–3 месяца
Термостатирование при 308 К	7–10 дней
В присутствии магнитного поля	10 ч

Показано, что наблюдаемое ингибирование не связано с поглощением атмосферного CO_2 .

Скорость достижения устойчивого состояния зависит от условий хранения образца. Например, при термостатировании «созревание» происходит намного быстрее.

Наши исследования показали, что при хранении одного и того же образца в магнитном поле 500Э наблюдается более быстрое достижение устойчивого состояния (табл. 2). Таким образом, для получения воспроизводимых результатов и повышения точности эксперимента при работе с водными растворами БТЦА необходимо использовать образцы, достигшие устойчивого состояния (т. е. «созревшие»).

Таблица 2

Зависимость $K_{эф}$ от времени и условий выдержки растворов.
 $[KOH]=0,1\%$; $[БТЦА]=0,3516\%$ (при $[БТЦА]=0$ и $[KOH]=0,1\%$
 $K_{эф}=0,15 \text{ мин}^{-1}$)

Время выдержки	Температура выдержки	Внешнее воздействие магнитного поля, ч	$K_{эф}$, мин^{-1} а)
5 суток	комн.		0,11
7 суток	-		0,106
26 суток	-		0,10
30 суток	-		0,094
2 месяца	-		0,08
3 ч	термостатирование при 308K	6)	0,075
3 ч	-	10	0,075
7,5 месяца	комн.	43	0,08
3 ч	термостатирование при 308K	19	0,093
10 суток	-		0,08
13 суток	-		0,08
30 суток	-		0,074
1,5 месяца	-		0,08

а) Все значения $K_{эф}$ определяли при $T=308K$.

б) В магнитном поле образцы выдерживались при комнатной температуре. $T=293K$, после выдержки в термостате - 3 ч.

ՏՐԻՄԵԹԻԼՅԵՏԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴ + H₂O ԱՄՅԻՅԻԼ ՍԻՍՏԵՄԻ ՄԻ ՔԱՆԻ
 ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԲԱՂԿԱՍԱՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ա. Ե. ՓՈԶԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիմեթիլցետիլամոնիումի բրոմիդի (ՏՅԱՐ) ազդեցությունը մոդելային ռեակցիայի՝ բիս-բրոմ(տրիմեթիլամոնիում)պենտին-2-ի հիմնային ճեղքման արդյունավոր արագության վրա:

Ծույց է տրված, որ թարմ պատրաստված ՏՅԱՐ+KOH շրային լուծույթները գործնականորեն չեն ազդում մոդելային ռեակցիայի $K_{էֆ}$ վրանրանց դանդաղեցնող հատկությունը կախված է ժամանակից: Արդյունավոր մոլեկուլային մասսաների (ՄՄ) և $K_{էֆ}$ չափումները ցույց են տալիս, որ ժամանակից կախված ամֆիֆիլ սիստեմը ենթարկվում է փոփոխությունների: $K_{էֆ}$ վերարտադրելի արդյունքներ ստացվում են որոշակի ժամանակից հետո, երբ լուծույթները (ՏՅԱՐ+H₂O) «հասունանում» են: Իզոպիեստիկ և կինետիկ մեթոդներով ցույց է տրված, որ թերմոստատացումն արագացնում

է ամֆիֆիլ սիստեմի «հասունացումը» և ստացվում են վերարտադրելի արդյունավոր մոլեկուլային մասսաներ և ռեակցիայի արդյունավոր արագութուններ:

AN INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF TRIMETHYLCEYLAMMONIUM BROMIDE AMPHIPHIL SYSTEM

S. G. GAZARIAN, R. A. BAGDASSARIAN, G. G. AKOPIAN
and A. Kh. POCHIKIAN

Kinetic methods have been used to investigate the effect of trimethylacetylammonium bromide (CTABr) on the effective rates ($K_{eff.}$) of the model alkaline-cleavage reaction of *bis*-bromo(triethylammonium) pentyne-2. It has been proved that freshly prepared aqueous solutions of CTABr and potassium hydroxide practically have no effect upon the effective rates of the model reaction. Their delaying action has been shown to depend on time.

$K_{eff.}$ and effective molecular weight ($M_{eff.}$) measurements show that amphiphil systems undergo certain changes depending upon time. Reproducible results of $M_{eff.}$ are possible only after a certain period of "maturing" of the solution (CTABr + H₂O).

Isopiestic and kinetic methods have shown that this "maturing" is promoted by thermostating and that reproducible effective molecular weights and effective rates thus obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Фендлер, Дж. Фендлер, Методы и достижения в физикоорганической химии, ИЛ, М., 1973, стр. 222.
2. S. K. Chan, U. Hurmann, W. Ostner, M. Kahlweit, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 396 (1977).
3. E. A. G. Antonsson, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 82, 981 (1978).
4. А. Т. Бабалян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОХ, 27, 604 (1957).
5. А. Х. Почикян, Канд. дисс., М., 1970.

Армянский химический журнал, т. 36, № 10 стр. 631—635 (1983 г.)

УДК 535.338.43 : 661.723.852.113 : 2063

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ХЛОРОПРЕНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 10 XI 1982

Исследован ряд закономерностей процесса фотолиза хлоропрена в газовой фазе. Показано, что при облучении ультрафиолетовым светом хлоропрен превращается в винилацетилен, ацетилен и углекислый газ.

Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 5.