

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.
Выходит 12 раз в год на русском языке

Կ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Է Ծ Կ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մամեհիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մանույան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Ցեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Аюлян, И. А. Варданян, С. А. Вартамян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджисян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),
А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183:541.182:661.185

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА
НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Р. С. АРУТЮНЯН, Дж. Д. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 XI 1982

Изучено влияние триэтанол-, этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинов на мицеллообразование, межфазное натяжение на границе раздела фаз раствор—воздух и раствор—стирол и солюбилизующую способность водных растворов пентадецилсульфоната натрия. Показано, что с уменьшением числа OH групп в молекуле амина критическая концентрация мицеллообразования, поверхностное и межфазное натяжения, величина и скорость солюбилизации уменьшаются, а поверхностная активность растворов и молекулярная растворимость стирола увеличиваются.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 10.

Амины с персульфатами применяются как инициаторы при эмульсионной полимеризации [1, 2]. Однако они могут действовать также на коллоидно-химические свойства эмульгатора, от которых зависят кинетика и механизм эмульсионной полимеризации (ЭП) [3].

В данной работе изучено влияние триэтанол—(ТЭол), этилдиэтанол—(ЭДЭол), диэтилэтанол—(ДЭЭол) и триэтил—(ТЭ) аминов на мицеллообразование, поверхностную активность, межфазное натяжение на границе раздела фаз раствор—воздух и раствор—стирол и на солюбилизующую способность водных растворов пентадецилсульфоната натрия (ПДСН).

Для определения поверхностного натяжения применялся метод максимального давления в пузырьке на приборе Ребиндера [4], солюбилизации—объемный метод [5, 6], а ККМ определяли из графика зависимости $\sigma = f(\lg C)$ (рис. 1).

Межфазное натяжение на границе раздела фаз раствор—стирол измерялось с помощью метода поднятия в капилляре [7] по формуле:

$$\sigma_{ст/в} = \frac{(h_1 \rho_1 - h_2 \rho_2) g \cdot r}{2}$$

где ρ_1 и ρ_2 , h_1 и h_2 — плотности и высоты поднятия в капилляре стирола и раствора, соответственно, g — ускорение силы тяжести, r —

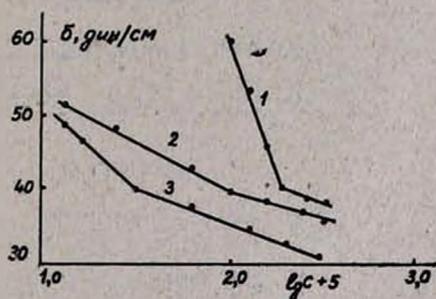


Рис. 1. Влияние концентрации ТЭА на поверхностное натяжение водных растворов ПДСН: 1 — 0,00; 2 — 0,05; 3 — 0,10 моль/л.

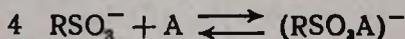
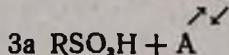
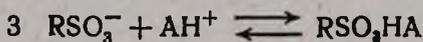
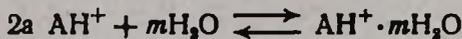
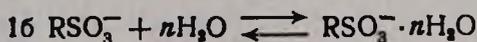
радиус капилляра. Плотность определялась в пикнометре объемом 11,75 мл. Поверхностная активность (G) определена из соотношения

$$G = \frac{\sigma - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}$$

где σ и $\sigma_{\text{ККМ}}$ — поверхностные натяжения в отсутствие эмульгатора и при концентрации эмульгатора, равной ККМ. Опыты проводились при 30°. Относительная ошибка при измерениях не превышала 2%.

Как следует из данных рис. 1, 2 и табл. 1, мицеллообразование (МО) значительно зависит от природы амина. В присутствии ТЭолА МО затрудняется, ЭДЭолА практически не влияет на МО, а ДЭЭолА и ТЭА облегчают МО. Из табл. 1 следует четкая корреляция между числом ОН групп и ККМ: с уменьшением числа ОН групп в молекуле амина, т. е. с увеличением гидрофобности амина ККМ уменьшается. Полученные результаты можно объяснить с помощью следующих предположений:

А. В водных растворах ПДСН и аминов существуют равновесия:



Амины могут способствовать дегидратации по акту 1в, вследствие чего облегчится МО и ККМ уменьшится. Акт 1а приведет к такому же результату. С другой стороны, акты 3а и 4 приведут к затруднению МО из-за образования продуктов взаимодействия амина и RSO_3^- . Естественно, с увеличением числа ОН групп растворимость продуктов указанных актов увеличится, что в свою очередь приведет к увеличению ККМ.

Б. С увеличением степени ассоциации жидкостей их диэлектрическая проницаемость (ϵ) увеличивается. С этой точки зрения ϵ взятых аминов уменьшается с уменьшением числа ОН групп, т. е. ϵ водных растворов ТЭА меньше, чем ϵ водных растворов ТЭолА. По закону Кулона, с уменьшением ϵ сила отталкивания между зарядами (в нашем случае между ионами RSO_3^-) увеличивается, что затрудняет МО. Од-

нако уменьшается и степень диссоциации ПДСН (акт 1), что может привести к уменьшению ККМ (табл. 1, рис. 2, 3).

Таблица 1

Влияние природы амина на ККМ (моль/л), поверхностное натяжение при ККМ ($\sigma_{\text{ККМ}}$, дин/см), межфазное натяжение вода—воздух (σ_0 , дин/см), 2% водный раствор ПДСН—воздух (σ_1 , дин/см), 2% водный раствор ПДСН—стирол (σ_2 , дин/см) и на поверхностную активность (G , дин·см²/моль) водных растворов ПДСН. Концентрация аминов 0,1 моль/л

Амин	ККМ·10 ³	$\sigma_{\text{ККМ}}$	σ_0	σ_1	σ_2	$G \cdot 10^{-6}$
Без амина	1,6	38,7	71,2	28,2	34	20,4
ТЭоЛА	2,5	35,6	69,7	27,4	1,6	14,2
ЭДЭоЛА	1,6	35,2	66,0	26,7	0,9	22,5
ДЭЭоЛА	0,95	37,1	56,3	26,5	0,6	35,9
ТЭА	0,32	42,3	48,2	26,0	0,2	90,3

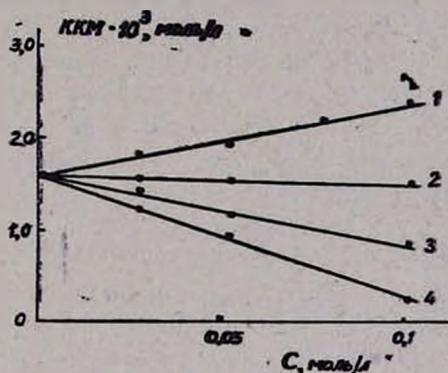


Рис. 2. Влияние концентрации аминов на ККМ водных растворов ПДСН: 1 — ТЭоЛА, 2 — ЭДЭоЛА, 3 — ДЭЭоЛА, 4 — ТЭА.

Таблица 2

Влияние природы аминов на величину растворимости (P , моль/л) и начальную скорость растворения (W , моль/л·с) стирола в воде (P_1 и W_1) и в 2% водном растворе ПДСН (P_2 и W_2). Концентрация аминов 0,1 моль/л

	Без амина	ТЭоЛА	ЭДЭоЛА	ДЭЭоЛА	ТЭА
$P_1 \cdot 10^3$	0,410	0,615	1,026	1,231	—
$W_1 \cdot 10^5$	0,500	0,583	0,790	0,833	—
$P_2 \cdot 10^3$	5,834	3,693	3,406	3,693	2,462
$W_2 \cdot 10^5$	5,200	3,167	2,583	2,250	1,250

В. Амины влияют на структуру воды, от которой во многом зависят МО. При разрушении структуры воды увеличиваются ее гидрофобность и молекулярное растворение ПДСН и, следовательно, МО начинается при более высоких концентрациях ПДСН. При упорядочи-

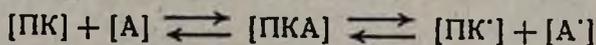
вании структуры воды наблюдается обратное явление, и ККМ уменьшается. Известно [8], что при низких концентрациях ($< 0,15$ моль/л) ТЭА упорядочивает структуру воды. В литературе отсутствуют конкретные данные по вопросу влияния на структуру воды остальных изученных аминов. Возможно, что с увеличением числа ОН групп в молекуле они начинают вести себя подобно спиртам, в присутствии которых ККМ ПДСН увеличивается [6].

Из приведенного обсуждения следует, что трудно определить основную причину, влияющую на МО.

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что амины влияют на поверхностное натяжение системы вода—ПДСН. Они снижают поверхностное и межфазное натяжения между водой и стиролом. В эмульсионных системах это может привести к облегчению диспергируемости мономерной фазы. Поверхностная активность может служить мерой способности к диспергированию. В присутствии аминов она увеличивается. ТЭоЛА является исключением, поскольку в этом случае уменьшение G связано с увеличением ККМ (табл. 1). σ может понижаться в основном по двум причинам [9]: а) замещение молекулы воды на поверхности менее полярными по сравнению с ПДСН молекулами аминов в соответствии с правилом уравнивания полярности фаз (амины менее полярны, чем ионы ПДСН, поэтому их проникновение в поверхностный слой приведет к уменьшению σ) (табл. 1); б) увеличение в поверхностном слое межмолекулярного расстояния вследствие взаимообмена молекул поверхности и объема из-за присутствия молекул амина в поверхностном слое. Большое значение $\sigma_{\text{ККМ}}$ у ТЭА связано с МО при сравнительно низких концентрациях ПДСН.

Данные табл. 2 показывают, что как истинное, так и коллоидное растворение стирола зависят от природы амина. С уменьшением числа ОН групп в молекуле амина величина и скорость растворения стирола увеличиваются (из-за взаимного растворения стирола и ТЭА метод не позволял в этом случае измерять растворимость стирола), а коллоидного растворения, наоборот, уменьшаются (табл. 2). Как следует из значений ККМ (табл. 1), в присутствии аминов в ряде случаев число мицелл увеличивается, что в свою очередь должно привести к росту величины солюбилизации. Полученные данные могут быть полезными при рассмотрении механизма инициирования при эмульсионной полимеризации стирола в присутствии изученных аминов.

В [1] показано, что ПДСН не влияет на скорость первичного акта окисления персульфат-амин, хотя наблюдалось некоторое отличие значений констант инициирования (K_i) при полимеризации стирола и акриламида. На основании полученных результатов и литературных данных [10] предполагалось, что это расхождение в случае ТЭА связано с дополнительным актом обрыва цепей: $\text{амин} + \text{стирол} \rightarrow \text{гибель}$, который приводит к удлинению периода индукции (τ), т. е. к меньшему значению K_i . Однако это может быть вызвано тем, что ТЭА и стирол взаимно растворяются и часть амина переходит из водной фазы в мономерную, приводя к уменьшению концентрации ТЭА в воде и к уменьшению скорости акта:



Так как с увеличением числа OH групп в молекуле амина его переход из водной фазы в мономерную затруднится, то следовало ожидать в указанном ряду уменьшения влияния мономерной фазы на K_1 , что и подтверждено в [1].

ԱԼԻՖԱՏԻԿ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԷԼՅՈՆԱՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅՔՆԵՐԻ ԿՈՒՆԻԴԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Զ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ-, դիէթիլէթանոլ և տրիէթիլամինների ազդեցությունը շրային լուծույթներում նատրիումի օլենտադեցիլսուլֆոնատի միցելազոյացման, սոլյուբիլոդ ունակության, լուծույթ-օդ և լուծույթ-ստիրոլ միջֆազային լարվածության վրա: Ցույց է տրված, որ ամինի մոլեկուլում OH խմբերի թվի փոքրացումով միցելազոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիան, մակերևութային և միջֆազային լարվածությունները, սոլյուբիլման մեծությունը և արագությունը փոքրանում են, իսկ մակերևութային ակտիվությունը և ստիրոլի մոլեկուլային լուծելիությունը՝ մեծանում:

THE INFLUENCE OF CERTAIN ALIPHATIC AMINES ON THE COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM PENTADECYLSULFONATE

R. S. AROUTYUNIAN, G. N. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The influence of triethanol, ethyldiethanol, diethylethanol and triethylamines on the micelle formation, the solubilizing ability and solution-air and solution-styrene interphase tension of sodium pentasulfonate in aqueous solutions has been studied.

It has been shown that the critical concentration of micelle formation, the surface and interphase tensions, as well as the magnitude and rate of solubilization decrease, while the surface activity and the molecular solubility of styrene increase as the number of OH groups in the amine molecule decreases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Д. Григорян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, ВМС, 20Б, 888 (1978).
2. Святетический каучук, Под ред. И. В. Гармонова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 137.
3. В. И. Елисеева, Полимерные дисперсии, Изд. «Химия», М., 1980.
4. Б. В. Айвазов, Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции, Изд. «Высшая школа», М., 1973, стр. 19.
5. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).
6. Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлерян, Е. Н. Атанасян, Л. Х. Симосян, Арм. хим. ж., 31, 560 (1978).
7. Эмульсии, под ред. Ф. Шермана, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 170.
8. Ш. А. Маркарян, Дж. А. Петросян, Н. М. Бейлерян, ЖСХ, 10, 460 (1978).
9. А. А. Абрамзон, Поверхностно-активные вещества, Изд. «Химия», Л., 1981, стр. 137.
10. Н. М. Бейлерян, Р. Л. Меликсетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 54, 224 (1972).

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ НА АКТИВИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИЕМ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЕ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН, С. М. ГИНОСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 I 1983

Получены привитые сополимеры поливинилацетат-(прив.-акриловая кислота) и поливинилацетат (прив.-метакриловая кислота) полимеризацией акриловых кислот в метанольных и водно-метанольных растворах активированного озонем поливинилацетата. Исследованы кинетические и энергетические параметры полимеризации. При этом найдено, что присутствие воды в реакционной системе значительно ускоряет процесс. Установлено, что акриловые кислоты полимеризуются также в присутствии неокисленного поливинилацетата по механизму матричной полимеризации. Определены вязкости метанольных растворов полученных сополимеров и поливинилспирта (прив.-акриловая кислота), полученного щелочным омылением его эфирного аналога.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

В предыдущих работах была описана привитая полимеризация β-диметиламиноэтилметакрилата [1] и метилметакрилата [2] на поливинилацетате (ПВА) с использованием озонированного ПВА в качестве макроинициатора. В настоящей работе приведены результаты привитой полимеризации акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот на озонированном ПВА в метанольных и водно-метанольных растворах. Наблюдаемое в работе [1] ускоряющее действие воды на полимеризацию диметиламиноэтилметакрилата объяснялось электростатическими и конформационными факторами. Аналогичного действия воды можно было ожидать и в случае привитой полимеризации АК и МАК в водно-метанольном растворе. Действительно, при полимеризации АК в присутствии озонированного ПВА скорость полимеризации при 60° увеличивается от $2,1 \cdot 10^{-4}$ в метанольной среде до $6,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с в смеси метанола с водой при концентрации последней, равной 13 моль/л, $[АК] = 6$ моль/л (рис. 1). Такое, более чем 3-кратное увеличение скорости полимеризации при сохранении гомогенности реакционной системы можно приписать изменению кинетических констант благодаря ионизации АК в водно-органической среде. Из температурной зависимости скоростей привитой полимеризации АК при концентрации воды 10,5 моль/л определялись эффективная энергия активации процесса $E_{\text{эфф}} = 68,75 \pm 3,3$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 4,96 \cdot 10^7$ (рис. 2, кр. 1). Из зависимости $\lg W = f[\lg [АК]]$ был определен порядок реакции по мономеру, равный 2 (рис. 3).

Более подробно исследовалась привитая полимеризация МАК на озонированном ПВА. Увеличение скорости процесса в водно-метанольной среде по сравнению с метанольной наблюдалось и в этом случае. Из температурной зависимости скоростей инициирования, определенных методом ингибирования стабильным радикалом RNO, определялись

$E_{\text{ин}} = 72,5 \pm 2,9$ кДж/моль и $A_{\text{ин}} = 2,9 \cdot 10^5$. Для скорости полимеризации при $[\text{H}_2\text{O}] = 8,3$ моль/л, $E_{\text{эфф}} = 72,5 \pm 1,25$ кДж/моль и $A_{\text{эфф}} = 2,08 \cdot 10^5$ (рис. 2. кр. 3).

Рассчитаны также отношения $k_p/k_0^{1/2}$, составившие при $50^\circ - 0,078$; $55^\circ - 0,10$; $60^\circ - 0,134$; $65^\circ - 0,147$ и $E_p - 1/2 E_0 = 36,25$ кДж/моль.

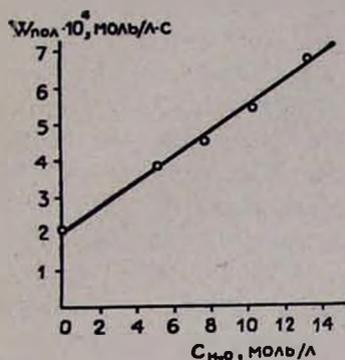


Рис. 1. Зависимость скорости привитой полимеризации АК на озонированном ПВА от концентрации воды, $t = 60^\circ\text{C}$, $[\text{AK}] = 6,0$ моль/л.

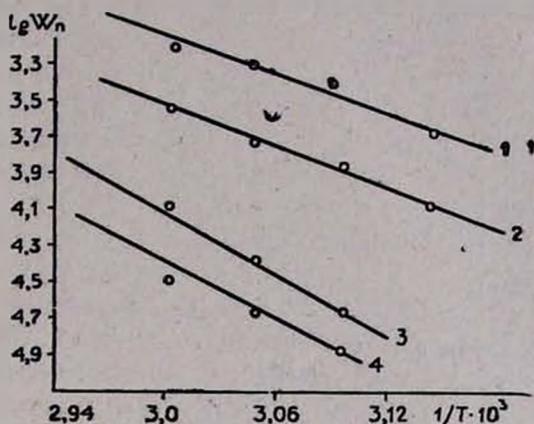


Рис. 2. Зависимость $\lg W_{\text{пол}}$ от $1/T$. При $[\text{AK}] = 6,2$ моль/л: 1 — прививка на ПВА. 2 — матричная полимеризация АК на ПВА. $[\text{МАК}] = 6,0$ моль/л; 3 — прививка на ПВА, 4 — матричная полимеризация МАК на ПВА.

Для выяснения возможного влияния скелетного прививаемого полимера (ПВА) на полимеризацию АК или МАК была проведена полимеризация этих мономеров в присутствии неокисленного ПВА в водно-метанольной среде. Оказалось, что оба мономера полимеризуются со скоростями, соизмеримыми с наблюдаемыми при полимеризации на окисленном ПВА. Влияние ПВА на полимеризацию мономеров видно из того, что в его отсутствие в аналогичных условиях полимеризация не наблюдается. При $[\text{AK}] = 6,2$ моль/л скорость полимеризации АК возрастает от $8,6 \cdot 10^{-5}$ (45°) до $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с (60°) при $[\text{ПВА}] = 0,22$ моль/л, $[\text{CH}_2\text{OH}] = 9,76$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 8,3$ моль/л ($E_{\text{эфф}} = 72,51 \pm 1,67$ кДж/моль, $A_{\text{эфф}} = 7,9 \cdot 10^7$) (рис. 2, кр. 2). В случае $[\text{МАК}] = 6,0$ моль/л, $[\text{ПВА}] = 0,22$ моль/л, $[\text{CH}_2\text{OH}] = 8,6$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 7,7$ моль/л скорости полимеризации МАК увеличиваются от $2,4 \cdot 10^{-5}$ (50°) до $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с (65°) ($E_{\text{эфф}} = 76,25 \pm 2,08$ кДж/моль, $A_{\text{эфф}} = 5,76 \cdot 10^7$) (рис. 2, кр. 4).

Методом ингибирования определялась также энергия активации инициирования полимеризации МАК, $E_{\text{ин}} = 83,3 \pm 2,08$ кДж/моль, $A = 1,38 \cdot 10^5$. Рассчитанные $E_p - 1/2 E_0 = 34,17$ кДж/моль, а отношения $k_p/k_0^{1/2}$ составляют от 0,063 (50°) до 0,117 (65°).

По всей вероятности, интересный факт радикальной полимеризации АК и МАК в отсутствие радикальных возбудителей надо приписать матричной полимеризации этих мономеров на ПВА цепях. Исходя из химической структуры ПВА и акриловых кислот, это представляется воз-

можным путем фиксации молекул ненасыщенной кислоты вдоль макромолекул ПВА через водородные связи между карбоксильными группами кислот и карбонильными группами ПВА.

Было исследовано также гидродинамическое поведение синтезированных продуктов в метанольных растворах при 25°. Так, характеристическая вязкость ПВА—(прив. АК) составляет 3,7 дл/г, что значи-

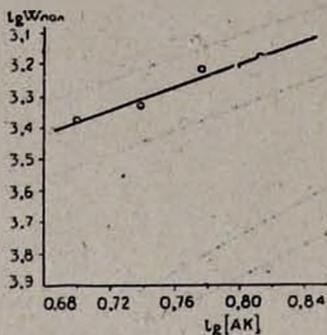


Рис. 3. Зависимость $\lg W_{\text{пол}}$ от $[AK]$ при $t = 60^\circ C$.

тельно больше $[\eta] = 0,5$ для ПВА и $[\eta] = 0,8$ для смеси последнего с ПАК в том же соотношении, что и в привитом продукте. Характеристическая вязкость матричного продукта ПВА + ПАК $[\eta] = 1,7$ также больше того же параметра смеси полимеров, что объясняется ужесточением наложенных друг на друга макромолекулярных цепей ПВА и МАК.

ПВА—(прив.-МАК) был подвергнут щелочному омылению в метанольном растворе. В результате был получен ПВС—(прив.-МАК), растворимый в метаноле, благодаря привитым цепям ПМАК, увлекающим за собой не растворимые в метаноле скелетные макромолекулы ПВС. Характерно увеличение $[\eta]$ от 0,32 до 4,64 вследствие прививки, а для ПВС—(прив.-МАК) чрезвычайно большое значение $[\eta]$, достигающее до 120 дл/г. Такую высокую вязкость можно объяснить только образованием «звездообразных» привитых структур, состоящих из свернутых, не растворимых в метаноле макромолекул ПВС, и выпрямленных, растворимых в метаноле ветвей ПМАК.

Экспериментальная часть

Окисление ПВА в метанольном растворе проводили по ранее описанной методике [1]. Очистку мономеров осуществляли вакуум-перегонкой.

Кинетику привитой и матричной полимеризации исследовали dilatометрически. Вязкости полимерных растворов определяли в вискозиметре Уббелоде. Щелочное омыление привитого сополимера проводили по известной методике [3].

ԱՎՐԻԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՊՈՒՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՄԲ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՊՈՒՎԻՆԻԱՑԵՏԱՏԻ ՎՐԱ

Բ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԳՆՈՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Իրականացված է ակրիլաթթվի և մետակրիլաթթվի պատվաստված պոլիմերացումն օգտնացված պոլիվինիլացետատի մեթանոլային լուծույթում: Ուսումնասիրված են պրոցեսի կինետիկական և էներգետիկ պարամետրերը: Զուր-մեթանոլային լուծույթում դիտվել է պրոցեսի արագության մեծացում:

Ցույց է տրված, որ ակրիլաթթուների պատվաստված պոլիմերացումը գնում է նաև շօքսիդացված պոլիվինիլացետատի վրա «մատրիցային» մեխանիզմով:

Ուսումնասիրված է պատվաստված համապոլիմերների մածուցիկություն-

GRAFTING POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACIDS ON POLYVINYLACETATE ACTIVATED BY OXIDATION

R. V. EGOYAN, V. V. GRIGORIAN, S. M. GUINOSSIAN
and N. M. BEYLERIAN

Graft copolymers, i. e. polyvinylacetate—(graft-acrylic acid) and polyvinylacetate—(graft-methacrylic acid) have been obtained by the polymerization of acrylic acids in methanolic and aqueous-methanolic solutions of polyvinylacetate activated by ozone. The kinetic and energetic parameters of the polymerization process have been studied. It has been found that the presence of water in the reaction system promotes the process significantly. It has been established that acrylic acids are polymerized also in the presence of inoxidized polyvinylacetate by mechanism of matrix polymerization. The viscosity of methanolic solutions of the copolymers and polyvinylalcohol—(graft-acrylic acid), obtained by the basic hydrolysis of the graft-analog.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М., ВМС, 25Б, 314 (1983).
2. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М., Уч. зап. ЕГУ, № 3 (154), 76 (1983).
3. Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Мармарян Г. А., Арм. хим. ж., 26, 442 (1973).

Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 615—624 (1984 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.6 : 546 : 57.

РАВНОВЕСИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ПРИ СОРБЦИИ ТИОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА

А. Е. АГАДЖАНИЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН
и Г. Г. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 1982

Изучен механизм сорбции тиосульфатного комплекса серебра на аннионитах различной основности и показано, что сорбция одного мг-эка иона $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ сопровождается вытеснением одного мг-эка иона Cl^- или $S_2O_3^{2-}$ из смолы. Методом ИК спектроскопии получены и идентифицированы спектры как сорбированных комплексов, так и чистых солей. Установлено, что константа обмена с повышением основности аннионита уменьшается.

Рис. 4, табл. 5, библиограф. ссылок 9.

Знание закономерностей ионообменного процесса в исследуемой системе дает возможность правильно выбрать соответствующий ионит для извлечения того или иного элемента.

Для изучения механизма сорбции $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона на анионитах АВ-17, 'АМ, АМ-2Б и АН-18-10П в Cl^- и $S_2O_3^{2-}$ формах нами выбрана следующая методика. Из соли $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ готовили растворы известных концентраций (12,70; 13,15 и 13,85 мг-экв/л). Количество контактирующего анионита выбиралось так, чтобы концентрация $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона в растворе после сорбции была меньше 0,01 мг-экв/л. Это незначительно влияет на определение концентрации противоионов в равновесном растворе.

Опыты проводились в статических условиях при непрерывном перемешивании в течение 10 ч, причем в каждом случае бралось 2,0 г анионита и 200 мл раствора тиосульфатного комплекса серебра. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сопоставление сорбированного количества $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона с количествами вытесненных Cl^- или $S_2O_3^{2-}$ -ионов

Марка анионита	Сорбированное количество иона $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, мг-экв	Количество вытесненного иона, мг-экв	
		Cl^-	$S_2O_3^{2-}$
АВ-17	2,63	2,65	2,50
АМ	2,77	2,81	2,65
АМ-2Б	2,54	2,55	2,68
АН-18-10П	2,63	2,67	2,72

Из данных табл. 1 следует, что сорбцию тиосульфатного комплекса серебра на указанных анионитах можно представить как гетерогенную химическую реакцию двойного обмена, при которой сорбция одного мг-экв иона $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ сопровождается вытеснением одного мг-экв ионов Cl^- или $S_2O_3^{2-}$ из смолы.

С целью установления состояния $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона на смолах был проведен ИК спектральный анализ некоторых отечественных анионитов, насыщенных тиосульфатным комплексом серебра.

Исследования проводились на анионитах сильноосновного характера АВ-17 и АМ, в ионогенные группы которых входят только четвертичные аммониевые группы, и на анионитах средне- и слабоосновного характера АМ-2Б и АН-18-10П, в ионогенные группы которых, кроме четвертичной аммониевой группы, входят третичные и вторичные аминогруппы [1]. Этот выбор был сделан для выяснения роли различных аминогрупп, существующих в активных группах смолы в процессе сорбции.

ИК спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Spectord-75 JR» в области $1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$, приготавливая суспензии образцов в вазелиновом масле. Для некоторых образцов была снята также область от 600 до 250 см^{-1} на спектрофотометре «Perkin-Elmer-475». Для получения спектров $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тиосульфат натрия марки «х. ч.» подвергался двойной перекристаллизации, затем растирался в ступке с этанолом. Полученную жидкую массу фильтровали, промывали абсолютным этанолом и эфиром. Из очищенного тиосульфата и хлорида серебра, полученного взаимодействием перекристаллизованных AgNO_3 и NaCl , был синтезирован тиосульфатный комплекс серебра $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сорбцию тиосульфатного комплекса серебра на указанных анионитах во всех случаях осуществляли из $0,01\text{ н}$ раствора синтезированной соли.

Свободный тиосульфат-ион с симметрией C_{3v} имеет шесть основных колебательных частот. Обычно наблюдаемая мультиплетность полос в спектрах твердых тиосульфатных комплексов связана с понижением местной симметрии тиосульфатных групп в кристаллической решетке. Как в спектрах, приведенных в работе [2], так и в наших эта мультиплетность наблюдается в колебании $\nu_{\text{as}}\text{SO}$, которое относится к типу симметрии E. Как было показано в работе [2], валентное колебание связи S—S лежит в области ниже 450 см^{-1} , поэтому сведения о структурных изменениях тиосульфат-иона можно получить из области асимметричных и симметричных валентных и деформационных колебаний S—O.

Как видно из табл. 2, у сорбированного комплекса наблюдается понижение всех основных частот колебаний группы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ независимо от типа применяемой смолы, по сравнению с теми же колебаниями в соли $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Например, асимметричные валентные и деформационные колебания понижаются до $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$, а $\nu_s\text{SO}$ и $\delta_s\text{SO}$ — до $20\text{--}22\text{ см}^{-1}$.

Это, по всей вероятности, говорит об удлинении связей S—O, которое может осуществляться за счет более сильного притягивания между кислородом тиосульфатной группы и азотом функциональной группы смолы.

Как и предполагалось, понижение наблюдается и у колебаний ν_{ss} ($15\text{--}20\text{ см}^{-1}$). Был снят ИК спектр аммониевой соли тиосульфатного комплекса серебра, полученного путем взаимодействия тиосульфата аммония и хлорида серебра (рис. 1).

Так как координация иона серебра с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионом осуществляется через внешнюю серу [2, 3], то мало вероятно взаимодействие внешней серы комплекса с ионогенной группой смолы.

Как видно из спектров (рис. 1 и 2), частоты основных колебаний аммониевой соли тиосульфатного комплекса серебра и сорбированных комплексов полностью совпадают. Это, по всей вероятности, говорит о том, что связь между $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ -ионом и функциональной группой смолы аналогична связи в соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Исходя из полученных спектров, можно также предположить, что основность применяемых смол существенно не влияет на прочность свя-

Таблица 2

Частоты максимумов поглощений в ИК спектрах ионов $S_2O_8^{2-}$, $см^{-1}$

Типы колебаний	О б р а з ц ы						
	$Na_2S_2O_8 \cdot 5H_2O$	$Na_3[Ag(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$	$(NH_4)_3[Ag(S_2O_3)_3] \cdot 2H_2O$	тросульфатный комплекс серебра, сорбированный на анионитах			
				АН-18-10П	АМ-2Б	АМ	АВ-17
$\nu_{as}SO$	1133 с. 1110 с.	1170 с. 1155 с.	1188 пл. 1173 1139 с. 1105 пл.	1173 с. 1145 с. 1115 пл.	- 1173 с. 1147 с. 1114 пл.	1170—1140 с.	1170—1140 с.
$\nu_s SO$	1000 с.	1023 с.	1001 с.	1000 с.	1002 с.	1000 с.	1001 с.
$\delta_s SO$	662 с.	660 с.	638 с.	638 с.	640 с.	638 ср.	640 ср.
$\delta_{as} SO$	552 ср.	545 ср.	534 ср.	534 ср.	534 ср.	534 сл.	534 сл.
νSS	490 ср.	491 ср.	475 сл.	470 сл.	470 сл.		475 сл.
другие типы колебаний	450 сл. 413 сл.						410 сл.

зи между сорбированными комплексами и функциональной группой смолы, и в процессе сорбции не происходит замещения $S_2O_3^{2-}$ группы в координационной сфере металла на амин.

Важными характеристиками ионообменников являются величины их обменной емкости и константы ионообменного равновесия. В практике указанные величины определяются независимыми статическими и динамическими методами. Равновесные обменные емкости анионитов АВ-17, АМ-2Б и АН-18-10П

по $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иону в статических условиях определены в виде изотермы сорбции, представляющей собой зависимость

$$a = f(C),$$

где a — равновесная концентрация $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ в анионите, мг-экв/г; C — равновесная концентрация $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ в растворе, мг-экв/л.

Во всех случаях навеска анионита составляла 0,25 г, объем раствора 150 мл, время контакта 70 ч. Концентрации $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ иона в исходном растворе варьировались в пределах 3,0—11,0 мг-экв/л.

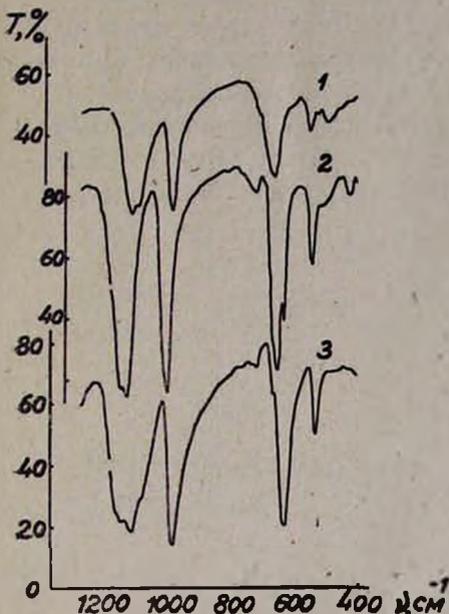
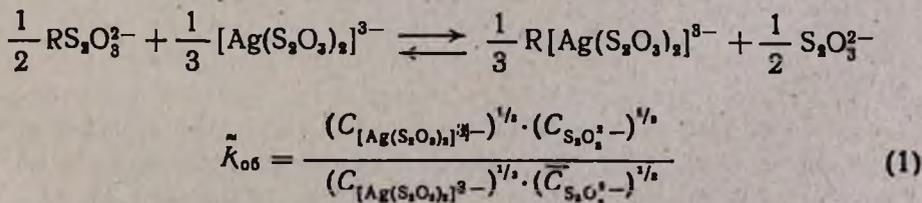


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: 1— $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$; 2— $Na_2[Ag(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$; 3— $(NH_4)_2[Ag(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$.

На основании полученных экспериментальных данных были построены изотермы сорбции при температуре раствора 22° (рис. 3).

Учитывая, что в случае обмена $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона на Cl^- или $S_2O_3^{2-}$ -ионы смолы при степени заполнения (N) меньше 0,5 соблюдается эквивалентность (табл. 1), причем максимальное количество поглощенного $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона анионитами соответствует максимальной обменной емкости анионита по Cl^- -иону (рис. 3), процесс поглощения $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона можно рассматривать как ионообменную сорбцию и описывать количественное поглощение $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона уравнением Никольского:



где R — органическая часть анионита.

На основании данных статических опытов (рис. 3) по уравнению (1) в системе $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ была рассчитана $K_{об}$ при N от 0,5 до 0,9.

Как видно из табл. 3, константа обмена в уравнении (1) при $0,5 < N < 0,9$ с увеличением N уменьшается.

Для определения динамической обменной емкости анионитов АМ-2Б, АВ-17 и АН-18-10П по $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}$ -иону через серии одинаковых колонок с постоянной скоростью пропускали растворы тиосульфатного комплекса серебра с различной исходной концентрацией (C_0) до установления равновесия. В табл. 4 приведены результаты опытов по определению обменной емкости анионитов АМ-2Б, АВ-17 и АН-18-10П в Cl^- форме по дитиосульфатоаргентат-иону динамическим методом.

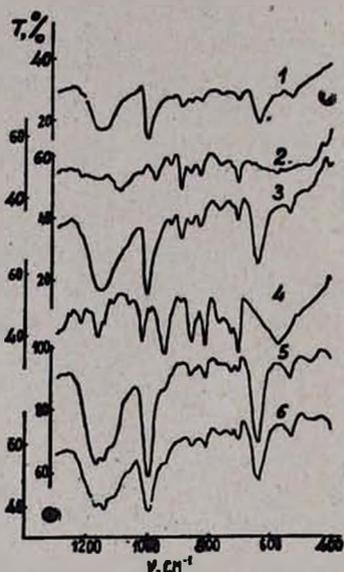


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения: а — тиосульфатного комплекса серебра на анионитах 1 — АМ, 3 — АВ-17, 5 — АМ-2Б, 6 — АН-18-10П. б — чистых анионитов в Cl^- -форме. 2 — АВ-17, 4 — АМ-2Б.

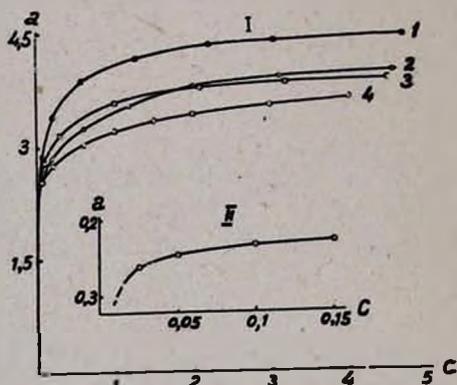


Рис. 3. Изотермы сорбции тиосульфатного комплекса серебра (I) на анионитах в Cl^- (1, 2, 3) и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (4) формах. 1 — АВ-17, 2 — АН-18-10П, 3 — АМ-2Б, 4 — АМ-2Б. II — в увеличенном масштабе по оси абсцисс в случае сорбции на анионите АМ-2Б в $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -форме.

Константы ионообменного равновесия были определены также в динамических условиях с применением метода элютивной хроматографии, предложенной в работе [4], на основании уравнения, полученного в [5]. Для этого в верхнюю часть колонки со скоростью 1 капля в 2—3 мин вводили раствор тиосульфатного комплекса серебра, приготовленного из соли $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ в количестве, отвечающем 1,5% от емкости анионита в колонке. Затем колонку промывали 20 мл дистиллированной воды со скоростью 1 мл/мин. Далее через колонку с той же скоростью пропускали 2,0 н раствор NH_4NO_3 . Опыты проводили

как на различных анионитах, так и на различных зернениях анионита АМ-2Б. По результатам опытов строили выходные кривые, отражающие изменения концентрации ионов $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ в отдельных порциях фильтратов.

Таблица 3

Результаты расчета $\tilde{K}_{об}$ по данным статических опытов на анионите АМ-2Б в $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -форме

$\bar{C}_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}$ мг-экв/мл	$C_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}$ мг-экв/мл	$\bar{C}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ мг-экв/мл	$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ мг-экв/мл	$\tilde{K}_{об}$	N
0,864	0,0000139	0,696	0,0036	2,85	0,55
1,064	0,00010	0,496	0,0044	2,08	0,68
1,196	0,00057	0,364	0,0050	1,50	0,76
1,328	0,00150	0,232	0,0055	1,47	0,85
1,380	0,00257	0,180	0,0057	1,44	0,88

Таблица 4

Равновесная сорбция $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ -иона на анионитах АВ-17, АМ-2Б и АН-18-10П в динамических условиях

C_0 мг-экв/мл	a , мг-экв/г		
	АВ-17	АМ-2Б	АН-18-10П
0,0005	—	3,25	—
0,0036	3,55	3,48	3,35
0,0055	3,81	3,62	3,73
0,0083	4,35	3,80	3,85
0,0110	4,29	3,85	3,90
0,0150	—	3,88	3,93

Как следует из рис. 4, полученные кривые вымывания не являются симметричными гауссовскими кривыми во всех диапазонах концентраций. Однако, как было показано в работах [6, 7], гауссовская форма сохраняется только для средней части пика. В области малых концентраций проявляется влияние кинетики сорбции, которое приводит к отклонению от гауссовского распределения, как это показано на рис. 4. Поэтому полученные кривые вымывания отражают распределение, характерное для линейной изотермы сорбции, и могут использоваться для определения $\tilde{K}_{об}$ по методу [4]. Значение $V_{\text{макс}}$ независимо от зернения и основности смолы имело постоянное значение и составляло 25 мл. Далее величину константы обмена рассчитывали по уравнению:

$$\tilde{K}_{об} = \frac{(V_{\text{макс}} - V_{\text{своб}}) A^2}{V_a \cdot E^2}$$



где A — концентрация промывающего раствора, мг-экв/мл; V_a — объем, занимаемый навеской анионита в опыте, мл; E — полная обменная емкость анионита, мг-экв/мл; Z — отношение зарядов вытесняемого и вытесняющего ионов; $V_{\text{своб}}$ — свободный объем колонки, определенный путем умножения высоты колонки на площадь ее поперечного сечения и на соответствующее значение, приведенное в [8].

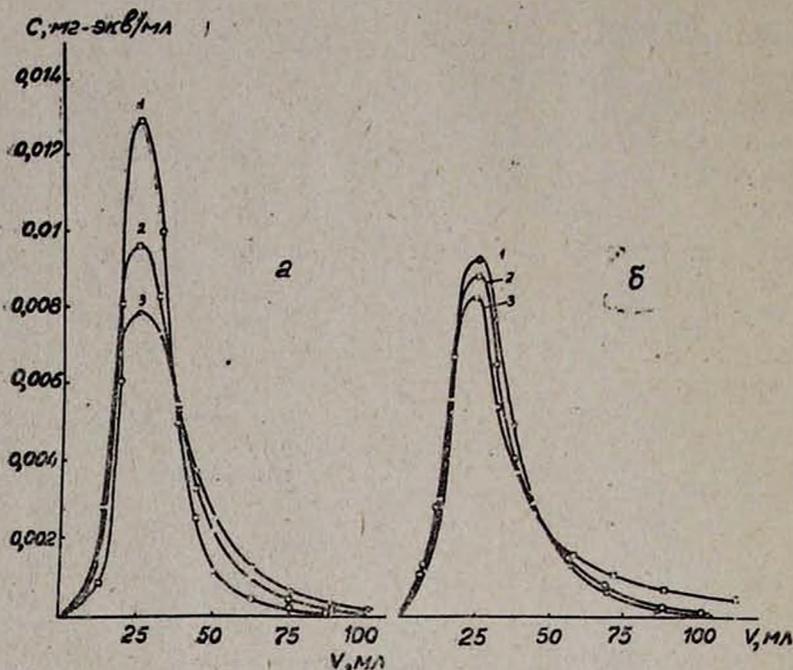


Рис. 4. Выходные кривые вымывания $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -ионов 2,0 н раствором NH_4NO_3 в зависимости: *a* — от зернения анионита АМ-2Б (NO_3^- -форма), *d* (см): 1 — $(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$, 2 — $(8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$, 3 — $(13 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$. *б* — от типа анионита (NO_3^- -форма). 1 — АН-18-10П, 2 — АМ-2Б, 3 — АВ-17.

Результаты расчета константы ионообменного равновесия при постоянном объеме анионита в колонке во всех опытах сведены в табл. 5.

Таблица 5
Константа обмена иона $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ на ион NO_3^-

Марка анионита	Диаметр набухшего анионита, см	E , мг-экв/мл	$\tilde{K}_{об}$
АМ-2Б	$(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	1,54	2,8
АМ-2Б	$(8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	1,53	2,8
АМ-2Б	$(13 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$	1,53	2,8
АН-18-10П	$(8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	1,44	3,4
АВ-17	$(8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	1,72	2,0

Погрешность величин концентрационной константы обмена, определенная как из данных статических, так и из данных динамических опытов, составляла $\sim 10\%$.

Предварительные расчеты показали, что в исследованных системах диссоциация комплекса не влияет на величины констант обмена.

Если предположить, что в исследованной области концентраций тиосульфатного комплекса серебра в растворе ($1,4 \cdot 10^{-5} - 4,4 \cdot 10^{-3}$ м) коэффициент активности комплекса существенно не изменяется, то уменьшение $K_{об}$ при увеличении заполнения ионита (табл. 3) может быть вызвано дополнительными энергетическими затратами, необходимыми при взаимодействии трехзарядного тиосульфатного комплекса серебра с тремя функциональными группами сорбента, значительная часть которых уже занята сорбированным комплексом.

Изменение $K_{об}$ в исследованной системе, по-видимому, связано также с полифункциональным характером применяемого анионита [9].

Как видно из табл. 5, величины констант обмена в системе $RNO_3 - [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ при уменьшении основности анионитов увеличиваются, что свидетельствует о более высокой селективности анионита АН-18-10П к тиосульфатному комплексу серебра.

ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՐՇԱԹԻ ԹԻՍՍՈՒԼՖԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՍՈՐՔՅԻԱՅԻ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Ն. Ն. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր բնույթի անիոնափոխանակիչներով արծաթի թիոսուլֆատային կոմպլեքսի սորքցիայի մեխանիզմը և ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում 1 մգ-էկվ [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ - իոնի սորքցիան ուղեկցվում է խեժից 1 մգ-էկվ անիոնի դուրս մղումով:

Իկ սպեկտրոսկոպիական եղանակով ստացված և իդենտիֆիկացված են ինչպես կլանված կոմպլեքսների, այնպես էլ մաքուր աղերի սպեկտրները:

Պարզված է, որ իոնափոխանակման հավասարակշռության հաստատունը խեժի հիմնայնության մեծացումով փոքրանում է:

ION-EXCHANGE EQUILIBRIUM DURING THE SORPTION PROCESS OF SILVER THIOSULPHATE COMPLEXES

A. E. AGAJANIAN, N. O. ZULUMIAN, K. A. TER-ARAKELIAN
and G. G. BABAYAN

The mechanism of the sorption of silver thiosulphate complexes with ion-exchange resins of different nature has been studied. It has been shown that in all cases the sorption of one mg-equiv. ion of $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ is followed by the exclusion of one mg-equiv. of Cl^- ion from the resin.

The spectra of the sorbed complexes as well as those of the pure salts have been obtained and identified by IR spectroscopy.

It has been found that the ion-exchange equilibrium constant of anionite base decrease as its basic properties increase.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Сенявин, Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 59.
2. А. N. Fredman, В. P. Straughan, J. Spectrochim. Acta, 27A, T-8, 1455 (1971).
3. А. М. Голуб, Л. П. Добрянская, С. С. Буцко, Коорд. хим., 1, 1237 (1975).
4. Г. М. Колосова, М. М. Сенявин, ЖАХ, 18, 1179 (1963).
5. С. Ю. Елович, В. Н. Прусаков, ЖФХ, 31, 2012 (1957).
6. Я. В. Шевелев, ЖФХ, 31, 960 (1957).
7. В. А. Каминский, С. Ф. Тимашев, Н. Н. Туницкий, ЖФХ, 39, 2540 (1965).
8. В. Римап, Г. Уолтон, Ионообменная хроматография в аналитической химии, Изд. «Мир», М., 1973, стр. 177.
9. Ю. А. Кокотов, Некоторые вопросы теории изотермы ионного обмена, в кн. «Термодинамика ионного обмена», Изд. «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 92.

Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 624—648 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Статья посвящается столетию
со дня рождения
Дмитрия Ивановича Менделеева*

d-ОРБИТАЛИ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Д. А. БОЧВАР, Н. П. ГАМБАРЯН

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Поступило 30 XII 1983

Несколько слов по поводу названия статьи. Периодическая система была открыта как обобщение громадного эмпирического материала химии. Она получила всеобщее признание, и химикам периодичность в изменении свойств элементов кажется естественной. Ощущение дискомфорта, потребность в объяснении вызывается отклонениями от периодичности. Следует подчеркнуть, что сам Менделеев, сделавший с такой научной смелостью выводы из открытого им периодического закона, предсказав существование и свойства новых элементов, исправив ошибки в атомных весах, объяснить строение своей таблицы и не пытался.

Это естественно, т. к. объяснить свойства элементов можно только зная строение атомов. Строение атомов приближенно описывается последовательным заполнением атомных орбиталей электронами. Атомные орбитали характеризуют возможные состояния электронов в атоме и заполняются в порядке возрастания энергии, начиная с самой низкой по энергии орбитали, причем в соответствии с запретом Паули на одной орбитали может находиться не больше двух электронов. Атом-

ные орбитали разных атомов, конечно, не одинаковы, но набор атомных орбиталей в любом атоме такой же, как в атоме водорода, у которого в первом слое одна, во втором четыре, в третьем девять, в четвертом шестнадцать и в пятом двадцать пять орбиталей. Поэтому с учетом принципа Паули следует ожидать существования классов, содержащих последовательно два, восемь, восемнадцать, тридцать шесть и пятьдесят элементов. Наличие периодичности с этой точки зрения вовсе непонятно. И вот оказывается, что и само существование периодичности—особая роль числа восемь—и отклонения от периодичности—вклинивание переходных металлов в период из восьми непереходных элементов—связаны с *d*-орбиталями. Другими словами, с *d*-орбиталями, с их свойствами связаны основные особенности строения таблицы Менделеева.

Именно с этой точки зрения мы и рассмотрим таблицу Менделеева, при этом особенно подробно остановимся на III и IV периодах. На примере элементов III периода покажем несостоятельность так называемой «концепции *d*-орбиталей», объясняющей различия в химических свойствах элементов II периода и непереходных элементов всех следующих периодов наличием в валентном слое последних вакантных *d*-орбиталей, и расскажем о действительной причине этих различий. На примере элементов IV периода расскажем о причинах химических особенностей переходных металлов и подробно остановимся на природе связи в π -комплексах переходных металлов.

Прежде чем приступить к описанию таблицы Менделеева, вспомним те особенности *d*-орбиталей, которые лежат в основе существования периодичности в изменении свойств химических элементов.

Начать придется несколько издалека. На рис. 1 приведены классические орбиты, по которым движется точечный заряд под действием притяжения к центру. Если момент равен нулю, то неподвижная в начальный момент заряженная материальная точка, постепенно ускоряясь, падает на центр (орбита А. Это отрезок, длина которого зависит от значения энергии). Если момент не равен нулю, то точка будет двигаться по эллипсу (орбита Б). Чем больше момент, тем менее вытянут эллипс, тем меньше приближается тело к центру в перигее и тем меньше удаляется от центра в апогее (орбита В). И наконец, при максимальном для данной энергии моменте точка движется по окружности, оставаясь все время на одном расстоянии от центра (орбита Г).

Электроны—это частицы, которые подчиняются законам квантовой, а не классической механики. Как же изменится при этом описанная картина? Во-первых, самое главное. На рис. 1 все орбиты соответствуют одному и тому же значению энергии, но это значение выбрано совершенно произвольно. Оно может быть любым от $-\infty$ и до 0 (т. е. энергия может быть, конечно, и положительной до $+\infty$, но при этом тело совсем уйдет от центра). А в квантовой механике энергия квантуется, т. е. может принимать не любые, а только вполне определенные дискретные значения

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

(энергия электрона в поле ядра с зарядом z . Единицы атомные).

Далее. На рис. 1 приведены орбиты для четырех значений момента: нулевого (А), максимального (Г) и двух промежуточных (Б и В). Но это только для того, чтобы не загромождать чертеж. Эллипсы Б и В можно изменять непрерывно, т. к. любое значение момента между нулем и максимальным допустимо. А в квантовой механике момент тоже квантуется, принимает только вполне определенные дискретные значения $M_l = \sqrt{l(l+1)}$ $l = 0, 1, 2, \dots$ и число возможных значений момента зависит от энергии $l \leq n-1$. Но самое поразительное, что квантуется не только величина момента, но и его направление в пространстве, так что его проекция также принимает только вполне определенные дискретные значения $M_z = m$, $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$.

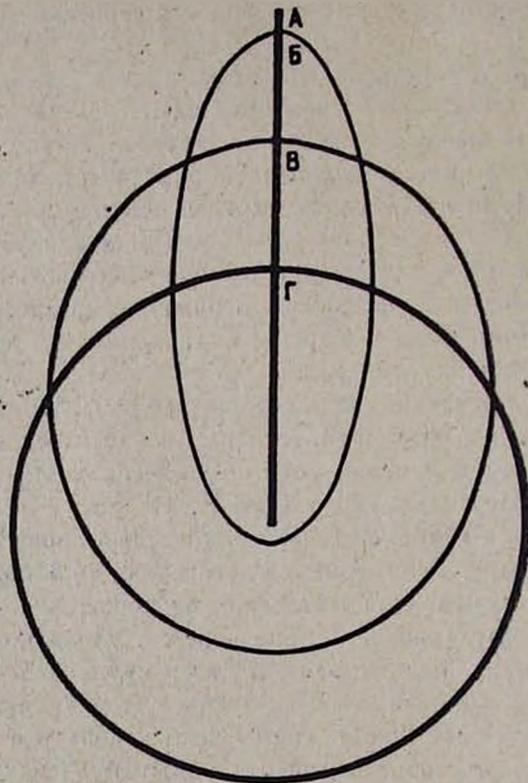


Рис. 1. Орбиты, по которым движется классическое тело под действием притяжения.

На рис. 2 приведены первые из возможных состояний электрона в атоме водорода: состояния с нулевым моментом — s -состояния, по три p -состояния ($l = 1$, $m = 0, \pm 1$), по пять d -состояний ($l = 2$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$). И f -состояния. Их семь.

Но квантованием энергии, момента, его направления отличия от классики не ограничиваются. Даже когда состояние электрона вполне определенно, его энергия, момент, направление момента заданы, он не движется по определенной орбите, а может находиться где угодно. Его распределение в пространстве определяется формой орбитали. Квадрат орбитали дает плотность электронного облака, в виде которого

можно представить электрон в атоме. Угловая форма орбиталей хорошо известна. *s*-Орбиталь сферически симметрична, *p*-орбиталь напоминает гантель, а *d*-орбитали—перекрещенные гантели. Менее известно, как меняется электронная плотность при удалении от ядра. Между тем, именно эту зависимость надо знать, чтобы понять строение таблицы Менделеева. Очень любопытно, что главные, существенные черты этой зависимости соответствуют классике. Вспомним, что тело с нулевым моментом падало на центр. В соответствии с этим плотность *s*-орбиталей (момент равен нулю) максимальна в ядре. Когда момент не равен нулю, но мал, тело огибает центр, проходя вблизи его. Соответственно у *p*-орбиталей плотность в ядре равна нулю, а вблизи ядра заметна. Момент растет и тело проходит вдали от центра. Соответственно у *d*-орбиталей не только равна нулю плотность в ядре, но и во всей окрестности ядра она ничтожна. Когда-то, чтобы подчеркнуть эту разницу,

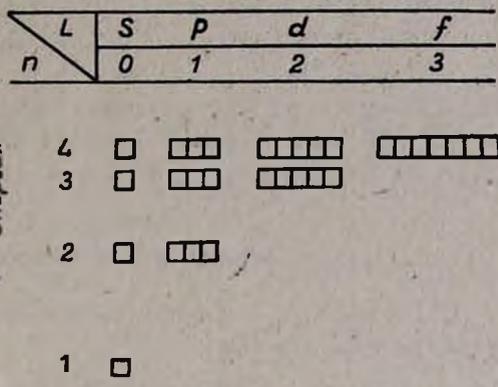


Рис. 2. Схема первых состояний электрона в атоме водорода.

называли *s*- и *p*-орбитали окунающимися [1]. А *d*-орбитали не окунающиеся, они не окунаются в окрестности ядра. И как будет видно дальше, именно это определяет строение таблицы Менделеева, к рассмотрению которой мы и перейдем.

На *1s*-орбитали водорода находится его единственный электрон ($1s^1$). Водород одновалентен. Оба электрона гелия находятся на *1s*-орбитали ($1s^2$), согласно принципу Паули, их спины противоположно направлены, т. е. происходит так называемое спаривание электронов. Электроны спарены, поэтому валентность гелия равна нулю. Единственный валентный электрон лития находится на *2s*-орбитали ($2s^1$). Литий одновалентен. У бериллия на *2s*-орбитали находятся два электрона ($2s^2$), они спарены, однако в противоположность гелию валентность бериллия не равна нулю. Дело в том, что во втором слое в отличие от первого, наряду с *s*- имеются три *p*-орбитали ($2p_x, 2p_y, 2p_z$). Вакантные *p*-орбитали бериллия не слишком высоки по энергии. Поэтому энергетические затраты на переход одного из спаренных валентных электронов бериллия на вакантную *p*-орбиталь (распаривание электронов) $2s^2 \rightarrow 2s^1 2p^1$ невелики и полностью окупаются выпрыгшем энергией при образовании двух связей двумя неспаренными электронами. Бериллий двухвалентен. То же самое происходит у бора и углерода. *2s*-электроны этих атомов легко распариваются: один из них переходит на вакантную *p*-орбиталь

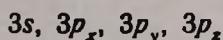


и бор трех-, а углерод четырехвалентен. Таким образом, вся химия этих элементов определяется наличием вакантных p -орбиталей, по энергии близких к s -орбитали.

У азота на $2s$ -орбитали находятся два электрона, но среди $2p$ -орбиталей уже нет вакантных: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Орбитали следующего третьего слоя лежат так высоко, что распаривание неподеленной пары азота невыгодно. И азот с его пятью валентными электронами не образует пяти ковалентных связей. У кислорода остается только два неспаренных электрона, он двухвалентен: $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. У фтора — один и он одновалентен: $2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$. У неона — ни одного: $2s^2 2p^6$. Все электроны неона спарены. На то, чтобы распарить какую-нибудь неподеленную пару неона, переведя один из ее электронов в следующий третий слой, нужна такая большая энергия, которую нельзя окупить никакими химическими связями, и валентность неона равна нулю.

Ложность концепции d -орбиталей

В III периоде все повторяется точно так же, только заполняются орбитали третьего слоя:



Этим объясняется сходство элементов II и III периодов, входящих в одну группу. Но если раньше бросалось в глаза это сходство, то теперь привлекает внимание не столько сходство, сколько различия в свойствах соединений кремния и углерода, фосфора и азота, серы и кислорода^{1*}. Для объяснения этих различий была выдвинута концепция d -орбиталей. Эта концепция очень привлекательна своей кажущейся естественностью и универсальностью. Она настолько широко распространена, что и сегодня постоянно сталкиваешься с нею и в статьях видных химиков, и в лучших учебниках. Между тем, попытка проверить справедливость этой концепции обнаруживает ее несостоятельность.

Концепция d -орбиталей основана на том, что валентный слой элементов III периода — это третий слой, а в третьем слое, кроме одной s - и трех p -, есть еще пять d -орбиталей. Наличием этих пяти вакантных d -орбиталей в валентном слое и пытаются объяснить отличия элементов III периода от элементов II.

Например, для фосфора известны соединения с пятью ковалентными связями PX_5 . Их существование объясняют распариванием неподеленной пары фосфора. Ее электрон якобы переходит на d -орбиталь $3s^2 3p^3 \longrightarrow 3s^1 3p^3 3d^1$, и пять неспаренных электронов образуют пять связей. Иными словами, предполагается, что происходит расширение валентной оболочки фосфора за счет одной из его вакантных d -орбиталей [2]. У серы образование стабильнейшего соединения с эквивалентными связями — элегаза SF_6 объясняется аналогично: расширением валентной оболочки серы за счет двух из ее вакантных d -орбиталей: $3s^2 3p^4 \longrightarrow 3s^1 3p^3 3d^2$.

Далее известны акцепторные свойства элементов III периода. Например, в ароматических яминах азот—сильнейший донор, а фосфор в ароматических фосфинах—слабый акцептор электронов [3]. И это несмотря на то, что электроотрицательность, т. е. способность притягивать электроны, фосфора меньше электроотрицательности азота. Акцепторные свойства фосфора в этих соединениях объясняют тем, что его вакантные *d*-орбитали принимают на себя подвижные электроны ароматического кольца [4].

Слабость таких объяснений заключается в том, что концепция *d*-орбиталей основана на иллюзии: раз *d*-орбитали находятся в валентном слое, значит они легко доступны для участия в связях, выгодны. Эта иллюзия вызвана тем, что для одноэлектронных систем, например, для атома водорода, энергия *3s*-, *3p*- и *3d*-орбиталей просто одинакова, она не зависит от формы этих орбиталей. Однако в атоме водорода на электрон действует только притяжение к ядру. А в многоэлектронных атомах электрон не только притягивается к ядру, но и отталкивается другими электронами, суммарное действие которых можно описать, как экранировку ядра.

Но условия экранировки уже сильно зависят от формы орбитали. Для электронов на окунающихся *s*- и *p*-орбиталях притяжение ядра гораздо заметнее, чем для *d*-электронов. Находящиеся на *d*-орбиталях многоэлектронных атомов элементов III периода электроны почти не чувствуют притяжения, так велика для них экранировка ядра, и орбитали эти энергетически совсем невыгодны. Они настолько невыгодны, что в литературе даже нет экспериментальных данных, характеризующих *d*-орбитали атомов, находящихся в основном состоянии. Имеются лишь данные для *d*-орбиталей в возбужденных состояниях атомов, где экранировка ядра не столь значительна. Из этих данных видно, что вакантные *d*-орбитали валентного слоя лежат даже выше, чем *s*- и *p*-орбитали следующего слоя. Так, для фосфора переход электрона на *4s*-орбиталь требует около 7 эВ, на *4p*-орбиталь—около 8 эВ, а на *3d*-орбиталь—9 эВ [5].

Уязвимый пункт концепции *d*-орбиталей прекрасно иллюстрируется примером аргона. У аргона так же, как и у всех элементов III периода, имеется пять вакантных *d*-орбиталей в валентном слое. Однако это—типичный благородный газ. Для распаривания неподделенной пары аргона с переходом электрона на *d*-орбиталь требуется 13 эВ [5]. Естественно, что наличие таких орбиталей не сказывается на химических свойствах аргона. Отсюда видно, что одного факта существования *d*-орбиталей недостаточно для объяснения свойства элементов III периода. Важно, каковы характеристики этих орбиталей. А характеристики эти таковы, что никакого влияния на свойства соединений элементов III периода *d*-орбитали оказывать не могут.

Этот вывод подтверждается критическим рассмотрением квантово-химической литературы [6].

Как объяснить химические различия элементов III и II периодов

Химические различия элементов III и II периодов очень заметны. Действительная причина этих различий связана с простым, но чрезвычайно важным обстоятельством. Покажем это на нескольких примерах.

Многокоординационные соединения. В первую очередь объясним, почему в отличие от элементов II периода, элементы III периода могут образовывать многокоординационные соединения, такие как PF_5 ; PCl_5 , PBr_5 , PI_5 , SF_6 . Рассмотрим, например, PF_5 , (рис. 3). Известно, что три связи с атомами фтора лежат в экваториальной плоскости этой молекулы под углом в 120° друг к другу. Эти связи образуются с помощью обычных гибридных sp^2 -орбиталей атома фосфора. У фосфора остается только одна валентная орбиталь $3p_z$, направленная к верхнему и нижнему (аксиальным) атомам фтора. Построим аксиальные (охватывающие атомы, лежащие на оси молекулы z) молекулярные орбитали.

Молекулярные орбитали характеризуют возможные состояния электронов в молекуле. Если их энергия ниже энергии атомных орбиталей, из которых они построены, они называются связывающими: выигрыш энергии при попадании на них электронов приводит к связыванию атомов, охваченных связывающей молекулярной орбиталью. Если энергия молекулярной орбитали равна энергии атомных орбиталей, они называются несвязывающими. И наконец, если их энергия выше энергии атомных орбиталей, то они невыгодны, попадание на них электронов приводит к отталкиванию, разрыхлению связей. Такие орбитали называются разрыхляющими.

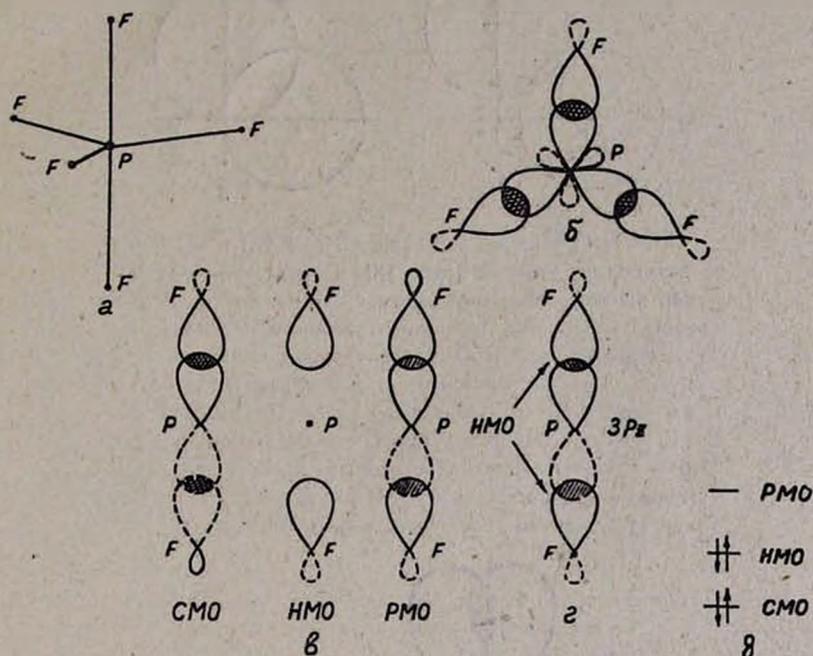
Из трех атомных орбиталей—валентных орбиталей верхнего и нижнего атомов фтора и $3p_z$ -орбитали фосфора получаются три молекулярные орбитали: связывающая, несвязывающая и разрыхляющая. Полученные молекулярные орбитали заполняются 4 электронами (по одному от каждого атома фтора и два электрона неподеленной пары фосфора). Они занимают самую выгодную связывающую и следующую за ней несвязывающую молекулярные орбитали. И хотя электроны на несвязывающей молекулярной орбитали не дают выигрыша в энергии, зато трехцентровая связывающая молекулярная орбиталь энергетически так выгодна, что двух расположенных на ней электронов достаточно, чтобы обеспечить связь фосфора с аксиальными атомами фтора [7].

Почему же такой тип связи не встречается у азота?

Разница между азотом и фосфором объясняется очень простым, но чрезвычайно важным обстоятельством: атом азота просто слишком мал (рис. 4). Около него не могут поместиться пять других атомов.

Аналогично и тоже без привлечения представления о расширении валентной оболочки атома серы можно описать связь в элегазе SF_6 . И по той же причине не могут существовать шестикоординационные соединения кислорода: атом кислорода слишком мал для существования таких соединений.

Сопряжение. Различиями в величине и диффузности (разреженности) валентных s - и p -орбиталей можно объяснить и несходство в характере сопряжения (взаимодействия с ненасыщенными системами) элементов II и III периодов. Покажем это на примере атомов азота и фосфора. Орбитали фосфора больше, чем орбитали азота, поэтому его связи длиннее. Это сказывается на угле пирамиды в аминах и фосфинах. У азота связи короткие, а чем короче связи, тем больше должен быть угол в вершине пирамиды [9]. У фосфора связи заметно длиннее, и угол в вершине пирамиды близок к прямому. Различие в величине угла пирамиды скажется на свойствах ароматических аминов и фосфинов, например, анилина и фенилфосфина.



▒▒▒▒ — положительное перекрытие. — контуры положительных лепестков орбиталей.
 ▒▒▒▒ — отрицательное. — контуры отрицательных.

Рис. 3. Молекулярные орбитали связей в PF_3 . Графическое изображение связей в молекуле PF_3 (а). Молекулярные орбитали связей в экваториальной плоскости PF_3 (б). Аксальные молекулярные орбитали PF_3 : связывающая (СМО), несвязывающая (НМО), разрыхляющая (РМО) (в). Симметричная относительно экваториальной плоскости и охватывающая только атомы фтора несвязывающая молекулярная орбиталь не может взаимодействовать с антисимметричной относительно этой плоскости $3p_z$ -атомной орбиталью фосфора, так как положительное перекрытие сверху от плоскости компенсируется равным ему по абсолютной величине отрицательным перекрытием снизу от плоскости (г). Схема уровней аксальных молекулярных орбиталей PF_3 (д).

Поскольку пирамида у атома азота в анилине (рис. 5) почти плоская [10], p -характер неподеленной пары электронов весьма велик, т. е. эта пара практически находится на p_z -орбитали атома азота. Эта орбиталь антисимметрична относительно плоскости кольца, т. е. меняет

знак при отражении в этой плоскости. Поэтому она может взаимодействовать с построенными из $2p_z$ -орбиталей атомов углерода молекулярными π -орбиталями кольца (π -орбиталями называют орбитали, антисимметричные относительно плоскости кольца). Между парой и кольцом есть сопряжение, пара подается на кольцо, и атом азота в анилине—сильнейший π -донор. Связи же N—H близки к плоскости кольца, почти симметричны относительно нее, и их орбитали не могут перекрываться с антисимметричными $2p_z$ -орбиталями атомов углерода. Следовательно, они почти не взаимодействуют с π -системой ароматического кольца.

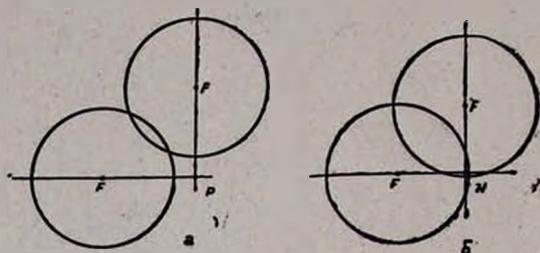


Рис. 4. Сравнение длин связей P—F (а) и N—F (б) с размерами атомов фтора [8]. Радиус окружностей равен ван-дер-ваальсову радиусу атомов фтора. Длина связей P—F такова, что атомы фтора в PF_3 почти не пересекаются, достаточно чуть-чуть удлинить связь, и пространственных препятствий для образования молекулы не будет (а). Напротив, длина связей N—F такова, что атомы фтора пересекаются очень сильно. Чтобы ускорить пространственные препятствия, надо так сильно удлинить связь N—F, что она разорвется (б). Поэтому молекула NF_3 существовать не может.

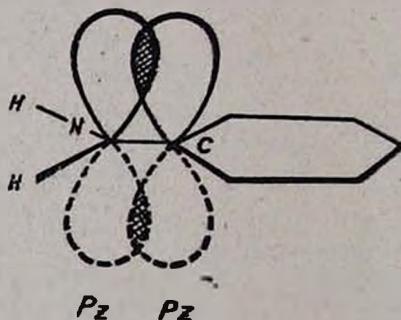


Рис. 5. Сопряжение азота с ароматическим кольцом в анилине. Неподделенная пара электронов атома азота, так же как и π -электроны ароматического кольца, находится на антисимметричной относительно плоскости кольца орбитали. Между одинаковыми по симметрии орбиталями возможно взаимодействие, потому что перекрывание между ними не равно нулю, его знак одинаков по обе стороны плоскости. Поэтому между парой и кольцом есть сопряжение.

В фенилфосфине (рис. 6) валентный угол близок к 90° , [11] орбиталь неподделенной пары имеет почти чистый s -характер. s -Орбитали симметричны относительно плоскости кольца. Поэтому s -орбиталь

атома фосфора, на которой находится его неподеленная пара, не может взаимодействовать с антисимметричными $2p_x$ -орбиталями атомов углерода, и сопряжения пары с кольцом нет, нет подачи электронов на кольцо. Зато в σ -связях P—N используется $3p_z$ -орбиталь атома фосфора, которая может взаимодействовать с p_x -орбиталями атомов углерода. И в противоположность анилину в фенилфосфине с ароматическим кольцом взаимодействует не неподеленная пара электронов, а σ -связи P—N (сверхсопряжение [12], гиперконъюгация). Направление этого взаимодействия зависит от поляризации σ -связей фосфора. Электроотрицательность атома фосфора невелика, и его связи полярны в направлении $P^+—L^-$, поэтому взаимодействие с σ -связями фосфора должно быть акцепторным.

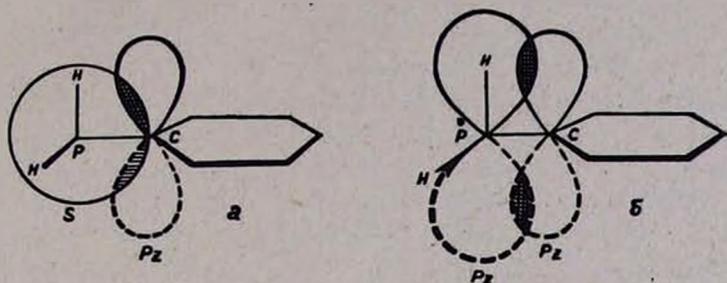


Рис. 6. Сопряжение фосфора с ароматическим кольцом в фенилфосфине: неподеленная пара электронов атома фосфора в противоположность π -электронам ароматического кольца находится на симметричной относительно плоскости кольца орбитали (а). Между разными по симметрии орбиталями невозможно взаимодействие, так как знаки перекрывания по разные стороны плоскости кольца противоположны, и перекрывание между орбиталями равно нулю. Поэтому между парой и кольцом сопряжения нет. В связи P—N используется $3p_z$ -орбиталь фосфора, антисимметричная относительно плоскости кольца (б). Она может взаимодействовать с антисимметричными π -орбиталями кольца. Поэтому между связями и кольцами есть сопряжение.

Представление о сверхсопряжении широко используется в химии для объяснения донорного эффекта метильных CH_3 и акцепторного эффекта трифторметильных CF_3 групп. Но σ -связи C—H и C—F очень прочны и компактны. Поэтому сверхсопряжение с этими группами должно быть так мало, что вряд ли оно является действительной причиной тех явлений, для объяснения которых привлекается [13, 14].

Для элементов III периода дело обстоит иначе. Связи кремния, фосфора и серы образованы значительно более диффузными валентными орбиталями этих элементов. Из-за этого прочность этих связей, их подвижность, поляризуемость сравнимы с соответствующими характеристиками π -орбиталей. Поэтому сверхсопряжение с σ -связями элементов III периода должно быть заметным [15].

Таким образом, акцепторные свойства фосфора объясняются не наличием d -орбиталей в его валентном слое, а величиной и диффузностью его s - и p -орбиталей. Изменение размеров валентных орбиталей привело к изменению геометрии, изменению условий сопряжения (сопряже-

ние с σ -связями, а не с неподделенной парой электронов) и к возрастанию величины сопряжения.

Возрастанием величины сверхсопряжения объясняются и акцепторные свойства кремния.

Кратные связи. Той же причиной—величиной и диффузностью валентных s - и p -орбиталей—объясняется еще одно кардинальное различие между элементами II и III периодов. Известно, что элементы III периода в противоположность элементам II периода не склонны к образованию кратных (двойных и тройных) связей. Покажем на примере молекул азота и фосфора, почему это так.

σ -Связь N—N образована компактными орбиталями. Оптимальное для их перекрывания расстояние невелико. На этом расстоянии и p_x - и p_y -орбитали сильно перекрываются, образуя две прочные π -связи^{2*}. В результате образуется очень стабильная молекула N_2 , в которой атомы азота связаны прочной тройной связью. Атомные орбитали фосфора гораздо больше, и оптимальное для образования σ -связи расстояние так велико, что на этом расстоянии эффективность π -перекрывания мала и π -связи энергетически невыгодны. Для фосфора энергетически выгоднее образование трех простых связей с тремя соседними атомами в вершинах тетраэдрической молекулы P_4 , чем образование тройной связи в молекуле P_2 . В результате, азот—это инертный газ, сжижающийся лишь при -196° , а фосфор—кристаллическое, чрезвычайно реакционноспособное вещество.

Итак, d -орбитали элементов III периода очень невыгодны, энергетически эти орбитали выше даже s - и p -орбиталей следующего слоя. Поэтому d -орбитали ни в какой степени не могут играть роль валентных орбиталей. Следовательно, у элементов III периода так же, как и у элементов II периода, всего четыре валентные орбитали—одна s - и три p -орбитали. Поэтому в III периоде так же, как и во втором, всего восемь элементов. Наличие одного и того же числа валентных орбиталей и одного и того же числа валентных электронов обуславливает сходство входящих в одну группу элементов II и III периодов. А различия в свойствах элементов II и III периодов вызываются различиями в размерах их валентных s - и p -орбиталей.

d-Орбитали начинают снижаться

Невыгодность $3d$ -орбиталей приводит к тому, что у следующих за аргонем калия и кальция заполняются не $3d$ -орбитали, а $4s$ -орбиталь, и калий щелочной, как литий и натрий, а кальций щелочноземельный, как бериллий и магний, металлы.

Но тут начинает сказываться тот факт, что добавочные электроны заполняют орбиталь четвертого, а не третьего слоя.

Размер орбитали определяется главным квантовым числом n и зарядом ядра z . Для одноэлектронных атомов, т. е. для водорода и ионов, у которых остался только один электрон, размер орбитали D прямо

пропорционален квадрату главного квантового числа n и обратно пропорционален заряду ядра z [16]:

$$D \propto \frac{n^2}{Z}$$

В многоэлектронных атомах зависимость гораздо сложнее. Размер орбитали определяется уже не зарядом ядра z , а эффективным зарядом ядра $z_{\text{эф}}$, который, в свою очередь, зависит от степени экранировки ядра для данной орбитали и различен для разных орбиталей.

При каждом шаге вправо по периодической таблице заряд ядра возрастает на единицу, а появляющийся добавочный электрон экранирует это возрастание не полностью, и энергия окунающихся валентных s - и p -орбиталей элементов III периода заметно понижается, они сжимаются. Для неокружающихся d -орбиталей экранировка ядра другими электронами сильнее и эффективный заряд ядра для них очень мал. Поэтому они диффузнее s - и p -орбиталей и в среднем находятся в гораздо более далекой от ядра области. Добавочный электрон при сдвиге по периоду вправо попадает практически целиком в область внутреннюю по отношению к d -орбиталам и полностью экранирует возрастание заряда ядра. Поэтому энергия d -орбиталей при движении по III периоду не меняется, и разрыв в энергии d -орбиталей и валентных s - и p -орбиталей все возрастает^{3*}.

У калия начинается заполнение $4s$ -орбитали, и поскольку главное квантовое число для нее равно уже четырем, а не трем, то размер ее скачком возрастает. Это приводит к тому, что остальные электроны, став внутренними по отношению к $4s$ -электрону, сильнее экранируют от него ядро, и эффективный заряд ядра для $4s$ -орбитали резко уменьшается. Размер ее при этом резко увеличивается и попадающий на нее добавочный электрон уже нельзя считать попавшим во внутреннюю по отношению к d -орбиталам область. Он уже не может полностью экранировать возрастание заряда ядра для d -орбиталей, и они начинают сжиматься. А это еще уменьшает экранировку ядра для них. В результате энергия d -орбиталей, для которых главное квантовое число равно трем, понижается быстрее энергии орбиталей четвертого слоя и появляются элементы, новые электроны которых заполняют $3d$ -орбитали.

Связи в π -комплексах переходных металлов

Итак, после кальция появляются элементы, d -орбитали которых действительно начинают участвовать в связях. И вот, как бы подчеркивая иллюзорность концепции d -орбиталей, действительное участие этих орбиталей в связях приводит не к таким сравнительно незначительным отличиям в свойствах, как между элементами III и II периодов, а к появлению совершенно нового класса элементов—переходных металлов. Это элементы с девятью близкими по энергии орбиталями: одной s -, тремя p - и пятью d -орбиталями.

Поскольку у переходных металлов девять валентных орбиталей, химия переходных металлов подчиняется правилу эффективного атомного номера. По этому правилу соединения переходных металлов от-

личаются повышенной устойчивостью, когда в валентной оболочке переходного металла находится 18 электронов. В этом и заключается главное отличие переходных металлов от непереходных элементов, у которых только четыре валентных орбитали и которые подчиняются поэтому правилу октета.

Увеличение числа валентных орбиталей приводит к увеличению числа связей и неподеленных пар, но в отдельных связях переходных металлов с галоидами, азотом, кислородом, фосфором и т. п. нет ничего особенного: обычные двухцентровые, двухэлектронные, более или менее полярные связи^{4*}.

Вопреки царившим совсем недавно представлениям, нет ничего особенного, специфического для переходных металлов и в их связях с атомом углерода (соединения со связями $M-C$, $M=C$, $M\equiv C$). Это обычные двухцентровые связи, свойства которых в основном определяются электроотрицательностью образующих связь элементов. Не задерживаясь на описании всех этих в общем-то обычных связей, перейдем к рассмотрению металлорганических соединений, характерных для переходных металлов, а именно, π -комплексов переходных металлов.

Свое название π -комплексы получили благодаря тому, что в них связь переходного металла с лигандом осуществляется за счет валентных электронов и орбиталей металла с одной стороны и π -электронов и π -орбиталей лиганда с другой^{5*}.

Химия π -комплексов переходных металлов развивается очень бурно. Может быть, не за горами то время, когда она догонит химию органическую, как в свое время органическая химия догнала и перегнала химию общую. Такой обширной области необходим подходящий химический язык. И таким языком может быть только язык химических связей.

Обычная химическая связь описывается связывающей молекулярной орбиталью, построенной из орбиталей двух атомов. На орбитали связи находятся два электрона. Это двухэлектронная, двухцентровая химическая связь. В π -комплексах атом переходного металла связан не с одним каким-либо атомом лиганда, а со всей ненасыщенной системой (или с какой-либо естественно выделяемой ее частью). Поэтому описание этого связывания требует обобщения понятия двухэлектронной химической связи [17]. Обобщенная химическая связь описывается связывающей молекулярной орбиталью, построенной из орбитали атома переходного металла и из молекулярной π -орбитали лиганда. На орбитали обобщенной связи находятся два электрона. Это тоже двухэлектронная, но уже многоцентровая связь—химическая связь металл-лиганд.

Так же, как и обычная связь атом-атом, обобщенная связь металл-лиганд может образоваться только в случае соответствия в симметрии образующих связь орбиталей.

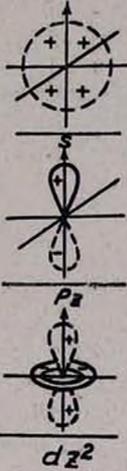
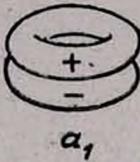
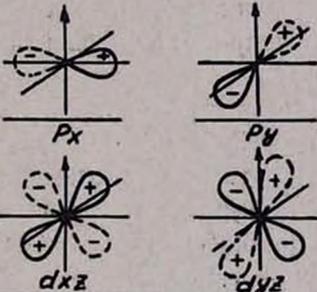
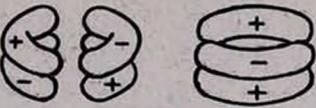
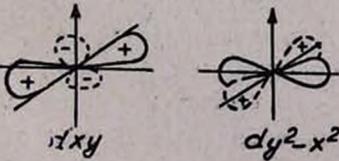
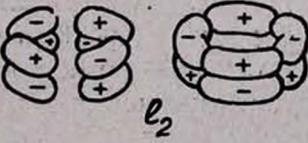
Рассмотрим связь металл—кольцо. Ось z , проходящая через атом металла и центр кольца, является поворотной осью симметрии.

Атомные орбитали металла и молекулярные π -орбитали кольца классифицируются по отношению к этой оси, как орбитали σ -, π - и

δ -типов (см. табл.). σ -Орбитали не изменяются при повороте вокруг оси на угол $2\pi/N$ (N -число атомов в кольце). Каждая из орбиталей π -типа имеет одну узловую поверхность, т. е. поверхность, при переходе через которую орбиталь меняет знак и на которой ее значение равно нулю (ось z лежит на этой поверхности). Каждая δ -орбиталь имеет по две таких поверхности. Связь может образоваться только из орбиталей одинаковой симметрии: σ -связь из σ -орбиталей, π -связи из π -орбиталей и δ -связи из δ -орбиталей. Чем меньше кольцо, тем беднее его симметрия. У трехчленного кольца, например, уже нет орбиталей δ -типа. А у этилена не две, а только одна орбиталь π -типа^{6*}.

Таблица

Классификация атомных орбиталей металла и молекулярных π -орбиталей кольца по симметрии относительно поворотной оси симм. Z

АО	МО	Симметрия относительно оси Z
 <p style="text-align: center;">s p_z d_{z^2}</p>	 <p style="text-align: center;">σ_1</p>	σ
 <p style="text-align: center;">p_x p_y d_{xz} d_{yz}</p>	 <p style="text-align: center;">π_1</p>	π
 <p style="text-align: center;">d_{xy} $d_{y^2-x^2}$</p>	 <p style="text-align: center;">δ_2</p>	δ

Этиленовые комплексы переходных металлов. Плодотворность понятия обобщенной химической связи ярко иллюстрируется примером этиленовых комплексов переходных металлов. Действительно, вот уже четверть века как электронное строение этих комплексов обсуждается на основе модели Дьюара-Чатта-Дункансона [18, 19]. Между тем, эта модель представляет собой не что иное, как описание связывания этиленового лиганда с атомом переходного металла с помощью двух обобщенных химических связей (рис. 7).

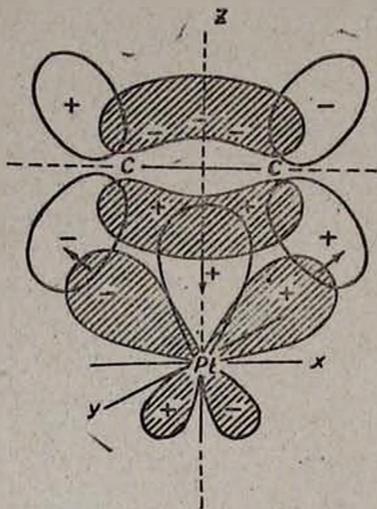


Рис. 7. Схема σ - и π -связей металл-этилен (модель Дьюара-Чатта-Дункансона). Орбитали, занятые электронами, показаны штриховкой. Стрелками показано направление сдвига электронов. Пара электронов, занимающая связывающую молекулярную орбиталь этилена, подается на вакантную гибридную σ -орбиталь металла, образуя донорно-акцепторную связь σ -типа. Пара электронов, занимающая гибридную π -орбиталь металла, подается на вакантную разрыхляющую молекулярную π^* -орбиталь этилена, образуя дативную связь π -типа.

Обобщенная химическая связь σ -типа образуется при взаимодействии направленной к этилену гибридной σ -орбитали атома металла и связывающей π -орбитали этилена (эта орбиталь симметрична относительно оси металл-этилен и является орбиталью σ -типа относительно этой оси). Кроме этой σ -связи, этиленовый лиганд связан с металлом обобщенной химической связью π -типа, которая образуется в результате взаимодействия направленной к этилену гибридной π -орбитали атома металла и разрыхляющей молекулярной π^* -орбитали этилена.

Относительная прочность и поляризация обеих этих связей определяются природой металла, степенью его окисления, природой заместителей в этилене. Для нас существенны не эти конкретные вопросы, а тот факт, что все обсуждение физических и химических свойств этиленовых комплексов фактически ведется с помощью двух локальных^{7*} двухэлектронных обобщенных связей металл-лиганд.

Ферроцен. Ферроцен является ключевым соединением среди π -комплексов переходных металлов. С открытия ферроцена началось то бурное развитие этой области, свидетелями которого мы являемся. Высокая симметрия ферроцена (рис. 8) и других сэндвичей (соединений, где атом металла, находящийся между двумя расположенными параллельно друг под другом ненасыщенными кольцами, образует с ними связь) облегчает их расчет методом молекулярных орбиталей. В этих расчетах получают молекулярные орбитали, охватывающие всю молекулу

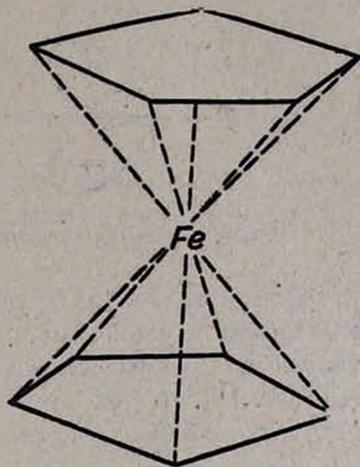
в целом, и при обсуждении электронного строения ферроцена и других сэндвичей пользуются этими орбиталями. Между тем, и сэндвичи можно описывать с помощью локальных обобщенных химических связей.

Например, в ферроцене гибридная σ -орбиталь железа и орбиталь кольца σ -типа образуют центральную σ -связь, не веретенообразную, как обычные σ -связи, а фарообразную связь металл-лиганд (рис. 9). Это локальная двухэлектронная обобщенная химическая связь. Гибридная π -орбиталь атома железа образует с орбиталью кольца π -типа центральную π -связь. Таких связей две. Так что кольцо связано с атомом железа одной σ - и двумя π -связями. Точно такие же гибридные орбитали направлены к другому циклопентадиенильному кольцу. И оно связано с атомом железа тремя центральными связями. У железа, как у типичного переходного металла, девять валентных орбиталей. Из них три заняты в связях с верхним кольцом, три в связях с нижним кольцом, остаются три орбитали, не занятые в связях, на них находятся неподеленные пары электронов железа,

Итак, для железа в ферроцене выполняется правило эффективного атомного номера: шесть электронов трех связей с верхним кольцом, шесть электронов трех связей с нижним кольцом и шесть электронов трех неподеленных пар. Точно так же описывается связь в дибензолхроме: одна σ - и две π -связи с верхним, одна σ - и две π -связи с нижним бензольными кольцами и три неподеленные пары.

Такое описание с помощью локальных связей оказывается очень удобным при переходе к несимметричным комплексам, потому что оно позволяет оставить неизменным описание фрагмента металл-кольцо. Изменяется только описание связи с заменившими кольцо лигандами.

Полусэндвичи. Например, в комплексах металлтрикарбониллов с ненасыщенными кольцами описание связи металла с кольцом не изменяется. Связывание по-прежнему осуществляется тремя центральными связями, а из трех гибридных орбиталей, которые направлены в противоположную от кольца сторону, строятся три новые гибридные орбитали, направленные по ребрам пирамиды. Эти орбитали осуществляют связи с карбонилами (рис. 10). У атома металла остаются неиспользованные в связях три валентные орбитали. Если эти орбитали заняты неподеленными парами электронов, то выполняется правило эффективного атомного номера (у атома металла восемнадцатиелектронная оболочка—6 электронов связей с кольцом, 6 электронов связей с карбонилами и 6 электронов неподеленных пар), и комплексы устойчивы.



ферроцен - $(C_5H_5)_2Fe$

Рис. 8.

В случае металлов подгруппы хрома для этого необходимо кольцо, поставляющее 6 электронов, и устойчивы ареновые комплексы.

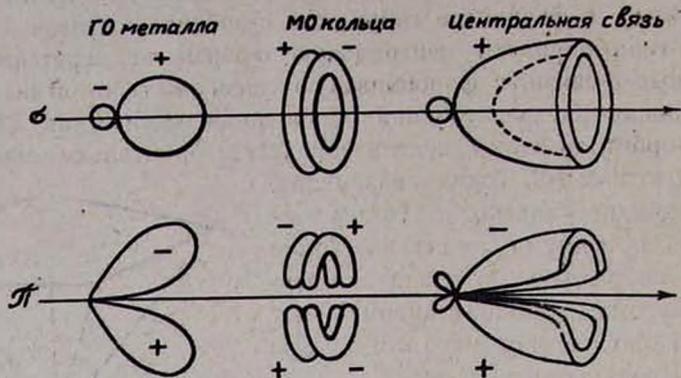


Рис. 9. Схема образования центральных σ - и π -связей в π -комплексах.

Для металлов подгруппы марганца кольцо должно поставлять 5 электронов и устойчивы циклопентадиенильные комплексы, а для металлов подгруппы железа устойчивы циклобутадиецильные комплексы (рис. 11). В этих комплексах ярко проявляется относительная независимость обобщенных связей друг от друга.

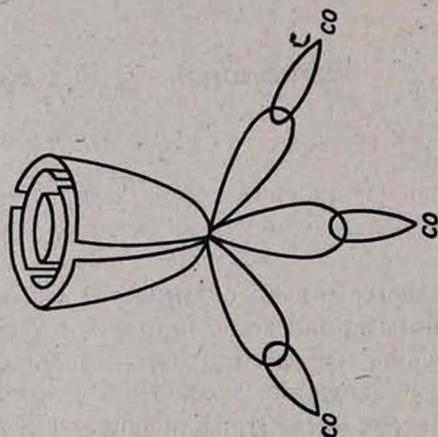


Рис. 10. Схема связей в металлтрикарбониллах ненасыщенных колец. Кольцо связано с металлом тройной связью: одной центральной σ -связью и двумя центральными π -связями. Три гибридные орбитали σ -типа, каждая относительно соответствующей оси металл-углерод, образуют три донорно-акцепторные σ -связи с тремя карбонильными группами.

Действительно, и спектральные характеристики карбонильных групп, и величины углов между ними почти не зависят от природы фрагмента металл-кольцо [20—22]. Но особенно любопытно, что не слишком сильно меняются и свойства комплекса в целом, в частности и в самом фрагменте металл—кольцо [23—25]. Это говорит о том, что свойства комплекса в большей степени определяются выполнением правила эффективного атомного номера и наличием тройной связи металл-кольцо, чем индивидуальными различиями обоих партнеров связи—атома металла и кольца.

Трехпалубные комплексы. Рассмотренные обобщенные связи являются аналогами обычных двухцентровых химических связей, отличающимися от последних тем, что в них роль одного из атомов играет

целый многоатомный лиганд. Однако, если в органической химии доминируют двухцентровые связи, то в химии электрононедостаточных соединений (например, в химии бора) существенную роль играют трехцентровые связи.

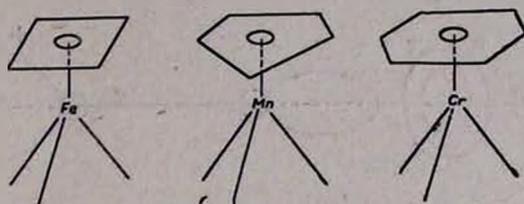


Рис. 11. π -Комплексы металлтрикарбониллов.

Обобщенные химические связи—аналоги трехцентровых связей—опишем на примере замечательного класса так называемых трехпалубных π -комплексов.

Трехпалубные π -комплексы построены из трех, лежащих друг под другом в параллельных плоскостях ненасыщенных колец, между которыми находятся два атома металла (рис. 12). Атомы металла M_1 и M_2 образуют с внешними кольцами А и В по три центральные связи. Из гибридных орбиталей атомов M_1 и M_2 , направленных в сторону центрального кольца Б, и π -орбиталей этого кольца можно построить орбитали обобщенных химических связей. π -Орбитали кольца Б антисимметричны относительно плоскости кольца и должны обеспечить связь кольца с атомами металла, расположенными по обе его стороны. Ситуация подобна той, которая возникла когда одна антисимметричная p_z -орбиталь атома фосфора должна была обеспечить его связь с двумя аксиальными атомами фтора в PF_6 .

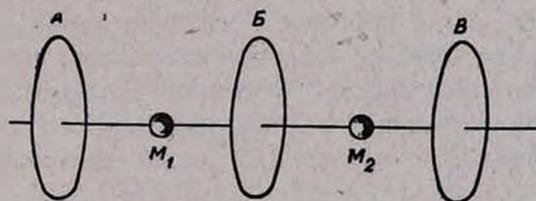


Рис. 12. Схема строения трехпалубных π -комплексов. M_1, M_2 — атомы металла; А, Б, В — ненасыщенные циклы (часто гетероциклы), плоскости которых перпендикулярны оси, проходящей через атомы металла.

Итак, π -орбитали кольца Б антисимметричны относительно плоскости кольца и могут взаимодействовать только с антисимметричной комбинацией гибридных орбиталей атомов M_1 и M_2 (рис. 13). Антисимметричная комбинация гибридных σ -орбиталей двух атомов металла образует σ -связь с орбиталью кольца σ -типа. И каждая из орбиталей кольца π -типа образует π -связь с антисимметричной комбинацией соответствующих гибридных орбиталей атомов металла.

Таким образом, центральная часть трехпалубного комплекса связана тремя связями: одной σ - и двумя π -связями. Несмотря на анало-

гию с трехцентровой связью фосфора с аксиальными атомами фтора в PF_5 , эти связи нельзя назвать трехцентровыми, т. к. в середине у них не атом, а целое кольцо из многих атомов.

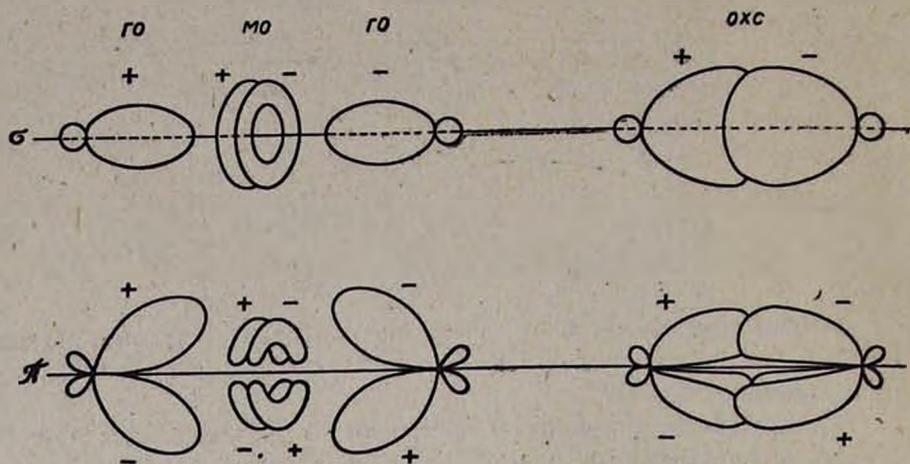


Рис. 13. Схема образования „трехцентровых“ обобщенных химических связей (ОХС) σ - и π -типа из гибридных орбиталей (ГО) атомов металла и молекулярных π -орбиталей (МО) кольца в трехпалубных комплексах.

В этом и состоит особенность обобщенных химических связей: в отличие от обычных в них роль одного из атомов играет целый лиганд. Каждый атом металла использует три из своих девяти валентных орбиталей в трех связях с внешним кольцом и три на построение трех „трехцентровых“ связей в центральной части комплекса. Если три оставшиеся орбитали заняты неподеленными парами, то для обоих атомов металла выполняется правило эффективного атомного номера. Поэтому трёхпалубные комплексы особенно устойчивы при наличии 30 электронов (два раза по 6 электронов от трех центральных связей каждого из атомов металла с внешними кольцами, два раза по 6 электронов от трех неподеленных пар каждого атома металла и 6 электронов трех „трехцентровых“ связей центральной части комплекса).

С помощью обобщенных связей удобно и просто описывается электронное строение огромного числа π -комплексов переходных металлов. Однако существуют и такие комплексы, которые невозможно описать локальными связями, и для корректного описания которых необходимо учесть резонанс нескольких структур, имеющих локальные связи. В органической химии аналогичная ситуация возникает при описании связи в ароматических соединениях. Бензол, например, невозможно описать с помощью двухцентровых связей, и для его корректного описания необходим учет резонанса по меньшей мере двух равноправных структур Кекуле.

Об обобщенных химических связях

В нашем изложении мы намеренно подчеркиваем аналогию между обычными химическими связями—двух-, трехцентровыми, резонирующими—и обобщенными химическими связями. Делаем мы это потому, что придаем большое значение легализации и сознательной разработке языка обобщенных связей.

Обобщенные связи гораздо сложнее обычных двухцентровых, ведь у обоих партнеров этой связи разнообразие орбиталей больше, чем у обычной связи: у переходного металла не четыре, а девять валентных орбиталей, и у лиганда молекулярные орбитали разнообразнее валентных орбиталей атомов. Обойти эту трудность нельзя, она непосредственно связана со сложностью самих объектов химии органических соединений переходных металлов. Но чем сложнее объект изучения, тем важнее найти для его описания по возможности простой язык. Таким языком и является язык обобщенных связей, которыми можно пользоваться и не вникая в подробности их построения, так же, как используется черточка связи в химии непереходных элементов.

Обобщенные химические связи фактически широко используются в химии π -комплексов, но делается это завуалировано, в форме использования метода молекулярных орбиталей. Это приводит к тому, что качественному построению молекулярных орбиталей для каждого конкретного комплекса, электронное строение которого интересует данного исследователя, уделяется неоправданно большое внимание. Химия только выиграет, если вместо этих формальных построений основное внимание будет уделяться изучению свойств связей между конкретными металлом и лигандом и закономерностей взаимного влияния этих связей.

Следует подчеркнуть, что понятие химической связи может быть плодотворным, только если локальные связи сохраняют относительную независимость друг от друга. Свойства комплекса в целом могут меняться кардинальнейшим образом из-за наличия у металла неспаренных электронов, вакантных орбиталей и вообще из-за отклонений от правила эффективного атомного номера. Но влияние этих изменений и тем более других лигандов на свойства локальной связи металл-лиганд не выходит за рамки обычных для химии взаимных влияний. Поэтому принципиальных возражений против понятия обобщенной химической связи не может быть.

Изменения роли d -орбиталей по ряду переходных металлов

Остановка на описании специфической для переходных металлов химической связи была по необходимости очень долгой, а теперь вернемся к обзору таблицы Менделеева с тем, чтобы выявить не только глобальную роль d -орбиталей для всех переходных металлов, но и детализировать изменения этой роли при движении по ряду. Сделаем поэтому несколько шагов назад и остановимся на титане. Его основное состояние (состояние с минимальной энергией) $4s^23d^2$. В валентном состоянии s -электроны неподеленной пары распариваются с образова-

нием sd^3 -валентного состояния. В этом состоянии гибридные sd^3 -орбитали направлены по осям тетраэдра и симметричны относительно этих осей, т. е. это орбитали σ -типа. На них находятся неспаренные валентные электроны титана. Неспаренный электрон на гибридной σ -орбитали титана мог бы завязать центральную σ -связь с циклопентадиенильным кольцом, но подходящая по симметрии орбиталь кольца уже занята парой электронов.

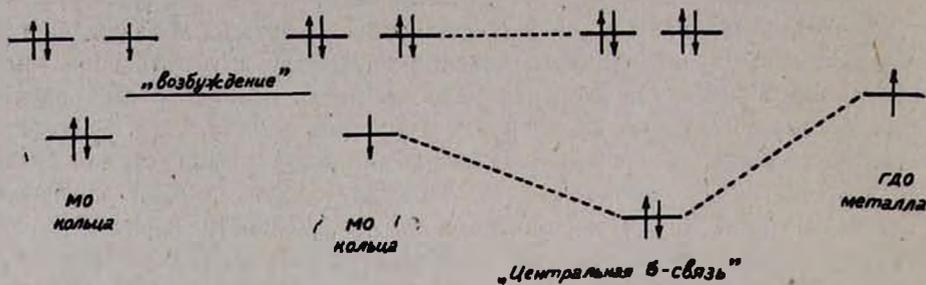


Рис. 14. Возбуждение „валентного“ состояния кольца и образование центральной σ -связи в π -комплексах.

Вспомним, что в обобщенной связи лиганд играет роль атома, а атомы образуют связи в валентных состояниях. Так же может перейти в валентное состояние и кольцо (рис. 14). В основном состоянии на орбитали кольца σ -типа находятся два электрона, а на двух орбиталях π -типа—три электрона. В валентном состоянии один электрон переходит с нижней орбитали на верхнюю и оставшийся неспаренный электрон на орбитали σ -типа может образовать ковалентную центральную σ -связь с неспаренным электроном на гибридной σ -орбитали титана [26].

Эта связь такая же, как центральная σ -связь железо-кольцо в ферроцене. Но в ферроцене кольцо связано с железом наряду с этой связью еще двумя центральными связями π -типа. Четыре электрона на двух орбиталях кольца π -типа в принципе (по симметрии) могут взаимодействовать с вакантными валентными орбиталями титана. Однако титан находится в начале ряда переходных металлов, где процесс снижения энергии вакантных валентных орбиталей только начался (рис. 15) и взаимодействие с ними еще слишком слабо. Поэтому связь титан-кольцо это простая, ординарная, а не кратная связь. И прочность этой связи гораздо меньше, чем в ферроцене. Она близка к прочности обычной σ -связи титан-углерод. А раз так, между этими двумя типами связей возможна конкуренция, возможно легкое превращение центральной σ -связи титан-кольцо в обычную σ -связь титан-углерод.

На примере тетрациклопентадиенильных производных металлов, находящихся в начале ряда переходных элементов, видно, что так оно и есть. Среди этих производных имеются все возможные наборы различного связанных и легко переходящих друг в друга циклопентадиенильных колец [27]. И во всех этих соединениях нарушается правило эффективного атомного номера. Другими словами, хотя уже в начале ряда переходных металлов начинает сказываться наличие d -орбиталей,

но энергия вакантных орбиталей еще недостаточно понизилась, чтобы говорить о наличии 9 равноценных валентных орбиталей.

К середине ряда все 9 орбиталей работают полноправно. Богатый набор валентных орбиталей атома переходного металла и молекулярных π -орбиталей лиганда приводит к возможности образования кратных (двойных, тройных и т. д.) и потому прочных связей металл-лиганд. Обычные связи не выдерживают конкуренции с этими связями. и область типичных переходных металлов, область выполнения правила эффективного атомного номера, является в то же время царством π -комплексов,

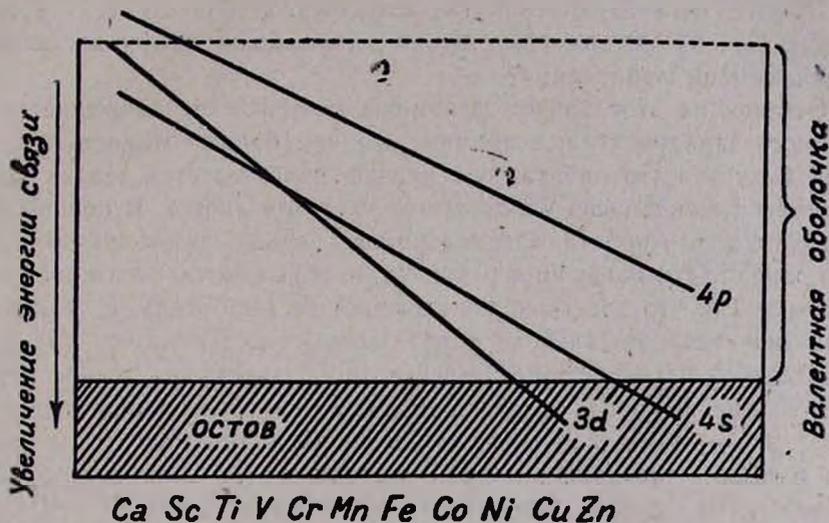


Рис. 15. Изменения в энергиях $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбиталей в первом ряду переходных металлов [28].

При дальнейшем движении по ряду переходных металлов энергия $3d$ -орбиталей продолжает быстро понижаться. d -Электроны начинают уходить в остов (электроны остова так сильно связаны с ядром, что не могут образовывать химических связей) и так сильно экранируют ядро, что в конце ряда снова начинает нарушаться правило эффективного атомного номера, появляются 16-, а затем 14-электронные комплексы. И что касается группы меди и, особенно, цинка, то в них энергия $3d$ -орбиталей настолько понизилась, что d -электроны почти не чувствуются. В связях участвуют только $4s$ -электроны. Эти металлы часто не считаются переходными,

А дальше галлий, германий, мышьяк. $3d$ -Электроны окончательно ушли в остов и не проявляются химически, а $4d$ -орбитали по той же причине, что и $3d$ -орбитали элементов III периода, слишком высоки и не могут играть химической роли. Поэтому у этих элементов снова только четыре валентных орбитали и это типичные непереходные элементы. Сходство их с соответствующими элементами III периода даже больше, чем сходство между элементами II и III периодов.

Таким образом, и в большом IV периоде таблицы Менделеева четко выделяются восемь непереходных элементов, сходных с элементами II и, особенно, III периодов.

В V периоде все повторяется примерно так же.

А в VI периоде после лантана начинается заполнение f -орбиталей. Заполнение f -орбиталей запаздывает по той же причине, что и d -орбиталей. Они не входят в область ядра, поэтому ядро для них очень эффективно экранируется другими электронами. А поскольку этот эффект выражен для f -орбиталей значительно сильнее, чем для d -орбиталей, то и запаздывание для них больше, чем для d -орбиталей. И вот в ту же самую клетку таблицы Менделеева помещается еще 14 элементов редких земель.

Почему же редкие земли так естественно помещаются в одной клетке? Почему не возникает новая сложнейшая химия элементов с 16 валентными орбиталями?

Отвечая на этот вопрос, вспомним классическое движение притягиваемого зарядом тела, вспомним, что чем больше момент тела, тем менее вытянута его орбита, тем меньше приближается тело к центру в перигее и тем меньше удаляется от центра в апогее. В полном соответствии с этим f -орбитали не только еще меньше, чем d -орбитали, входят в окрестности ядра, но и резче, круче обрываются с внешней стороны атома. Так что электрон, попадающий на f -орбиталь, в VI периоде компактно заполняет слой на определенном расстоянии от ядра и мало выходит за его пределы. В результате f -электроны редких земель пространственно попадают под валентные s - и d -электроны и поэтому не влияют на химические свойства. После заполнения всех семи f -орбиталей с гафния продолжается ряд переходных металлов и дальнейшее описание VI периода в общих чертах повторяет описание IV и V периодов.

Наш обзор таблицы Менделеева подходит к концу. VII период, несмотря на ядерный синтез всего ряда актиноидов, в котором, как и в редких землях, заполняются f -орбитали, остается незавершенным. Получить ряд переходных металлов VII периода пока не удалось. А возможно и никогда не удастся. Но это связано с ядром, а не с электронами атома, и относится уже к области ядерной физики.

З а к л ю ч е н и е

Необходимость этого заключения продиктована общеизвестным противоречием в развитии современной науки: параллельно возрастающему единству самой науки, взаимопроникновению и взаимозависимости разных ее разделов увеличивается специализация ученых. В нашем случае это привело к тому, что единый обзор таблицы Менделеева фактически адресован трем различным контингентам читателей. К первой группе относятся читатели, просто интересующиеся таким фундаментальным законом, как периодическая система элементов, которым любопытно, чем определяется строение таблицы Менделеева. Ко второй относятся элементоорганики, специалисты в области органических соединений непереходных элементов (например, кремния, фосфора). Их может интересовать причина особенностей химии этих элементов, и среди них широчайшее хождение имеет ложная концепция

d-орбиталей. В третью входят специалисты в области органических соединений переходных металлов, которых интересует природа химической связи в π -комплексах. Этот интерес нельзя считать частным делом металлоргаников, поскольку химию π -комплексов можно считать одной из главных точек роста современной химии вообще.

Как видно из нашей статьи, в фокусе этих разнообразных интересов находятся *d*-орбитали.

Их свойствами объясняется и существование в каждом периоде восьми непереходных элементов и появление в больших периодах переходных металлов со специфическим для них видом связи в π -комплексах. Поэтому кончить мы можем так же, как начали: с *d*-орбиталями и с их свойствами связаны основные особенности строения таблицы Менделеева.

Сноски к статье «*d*-орбитали и периодическая система элементов».

1* Это связано с развитием химии кремнийорганических и фосфорорганических соединений.

2* σ -Связи симметричны относительно оси связи, а π -связи—антисимметричны—меняют знак на обратный при повороте на 180° вокруг этой оси.

3* См. данные по атомным спектрам [5].

4* Здесь следует отметить одно, скорее филологическое отличие. Связи непереходных металлов обычно характеризуются их полярностью: от ковалентных полярных лишь в какой-то степени до ионных. Связи переходных металлов классифицируются в зависимости от происхождения образующих их электронов. Если предполагается, что оба электрона связи поставляются лигандом, то связи называют донорно-акцепторными. Когда предполагается, что связи образованы электронами, принадлежавшими металлу, то связь—дативная. И наконец, при спаривании неспаренных электронов металла и лиганда связь считают ковалентной. Надо сказать, что классификация эта очень условна и никак не отражает свойств самих связей.

5* Чтобы не возвращаться к этому более, отметим, что σ -скелет лиганда, как это само собой разумеется, в какой-то степени изменяется при комплексообразовании. Однако, какова бы ни была роль σ -скелета, приводит ли взаимодействие с ним к дополнительной стабилизации или дестабилизации комплекса, это взаимодействие относится ко вторичным эффектам, а определяющую роль в связи с металлом играет π -система лиганда.

6* Напомним, что тип симметрии определяется по отношению к конкретному элементу симметрии. Орбиталь π -типа по отношению к плоскости лиганда (антисимметричная относительно этой плоскости) может в то же время обладать любой симметрией (или σ -, или π -, или δ -) по отношению к повороту вокруг оси металл-лиганд. Одна и та же орбиталь может быть разных типов симметрии по отношению к поворотам вокруг разных осей. Например, p_x -орбиталь принадлежит к σ -типу относительно поворота вокруг оси z , и к π -типу относительно поворота вокруг оси X .

7* Здесь и далее под локальной понимается связь металла только с одним лигандом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Рабинович, Э. Тило, Периодическая система элементов, ГТТИ, М—Л., 1933.
2. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М—Л., 1947.
3. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Усп. хим., 40, 177 (1971).
4. Т. В. Grindley, К. Johnsen, Н. Kaak, А. R. Katritzky, G. F. Schlemenz, R. D. Topson, Austr. J. Chem., 28, 327 (1975).
5. С. Е. Moore, Atomic Energy Levels, US, 1949.
6. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Энштейн, Усп. хим., 45, 1316 (1976).
7. R. E. Rundle, Rec. Chem. Progr., 23, 195 (1962).

8. *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.
9. *B. R. Hellebone, M. A. Whitehead*, J. Chem. Soc., Faraday Transact. II, 69, 643 (1973).
10. *D. G. Lister, J. K. Tyler*, Chem. Commun., 1966, 152; *J. C. Brand, D. R. Williams, T. J. Cook*, J. Mol. Spectr., 20, 359 (1966).
11. *W. I. E. Parr*, J. Chem. Soc., Faraday Transact. II, 74, 983 (1978).
12. *A. H. Несмеянов*, Уч. зап. МГУ 132, 5 (1950); *A. H. Несмеянов, М. И. Кабачник*, ЖОХ, 25, 41 (1955).
18. Hyperconjugation Conference Indiana University (1959), Tetrah., 5, 105 (1959).
14. *D. Holtz*, Chem. Rev., 71, 139 (1971).
15. *C. G. Pitt*, J. Organomet. Chem., 61, 49 (1973); *H. Schmidt, A. Swelg, F. Mathey, G. Müller*, Tetrah., 31, 1287 (1975); *R. C. Blingham*, J. Am. Chem. Soc., 97, 6743 (1975).
16. *Ч. Коулсон*, Валентность, Изд. «Мир», М., 1965.
17. *Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян*, в «Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов», кн. 1, Изд. «Наука», М., 1975.
18. *M. J. S. Dewar*, Bull. soc. chim. France C71, N3—4 (1951).
19. *J. Chatt, L. A. Duncanson*, J. Chem. Soc., 1953, 2939.
20. *B. Rees, P. Coppens*, Acta Cryst., B29, 2516 (1973); *N. S. Chiu, L. Schäfer*, J. Organomet. Chem., 101, 331 (1975); *D. M. Adams, R. E. Christopher, D. C. Stevens*, Inorg. Chem., 14, 1562 (1975).
21. *P. J. Fitzpatrick, Y. le Page, J. Sedman, I. S. Butler*, Inorg. Chem., 20, 2852 (1981); *D. M. Adams, A. Squire*, J. Organomet. Chem., 63, 381 (1973).
22. *M. I. Davis, C. S. Speed*, J. Organomet. Chem., 21, 401 (1970); *D. C. Andrews G. Davidsen*, J. Organomet. Chem., 36, 349 (1972).
23. *М. Грин*, Металлоорганические соединения переходных металлов, Изд. «Мир», М., 1972.
24. *Т. В. Никитина*, в «Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов», кн. 2, Изд. «Наука», М., 1975.
25. *J. D. Fitzpatrick, L. Watts, F. G. F. Emersen, R. Pettit*, J. Am. Chem. Soc., 87, 3254 (1965).
26. *Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фредлина*, ДАН, 183, 1324 (1968).
27. *Э. М. Брайнина, Н. П. Гамбарян, Б. В. Локишич, П. В. Петровский, Ю. Т. Стручков, Е. Н. Харламова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 167.
28. *C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams*, Inorg. Chem., v. 2, Oxford University Press, 1966.

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Э. В. ПОКРИКЯН, С. М. ЛЯРАПЕТЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН,
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 V 1984

Исследована кинетика инициированной персульфатом калия полимеризации винилацетата в водно-эмульсионной системе с защитным коллоидом—поливиниловым спиртом, в присутствии и в отсутствие аппретированного перлитового песка. Показано, что наполнитель существенно не влияет на кинетическое поведение полимеризации винилацетата.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 14.

При полимеризационном наполнении полимеров полимеризация соответствующего мономера проводится в присутствии наполнителя (часто аппретированного). Наполнитель может оказаться нейтральным, но может и влиять как на кинетику процесса, так и на формирование полимера. В частности, ранее нами было показано, что при полимеризационном наполнении поливинилацетата (ПВА) аппретированным хлорсиланами вспученным перлитовым песком (ПП) в водно-эмульсионной системе в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта (ПВС), имеет место снижение как молекулярной массы, так и степени разветвленности получаемого полимера [1].

Настоящая статья посвящена исследованию влияния наполнителя—аппретированного ПП, на кинетику полимеризации винилацетата (ВА) в условиях полимеризационного наполнения. По кинетике полимеризации ВА в литературе имеются несогласующиеся данные [2—4], что в частности обусловлено различием в условиях осуществления процесса. В этой связи для сравнения нами проведены параллельные серии экспериментов в присутствии и в отсутствие ПП при прочих равных условиях.

Как показали опыты (рис. 1), в выбранных условиях (оптимальных для полимеризационного наполнения) кинетические кривые полимеризации ВА с помощью персульфата калия (ПК) в отсутствие и в присутствии ПП симбатны, имеют небольшой индукционный период и характеризуются линейностью до 70—80% превращения мономера. ПП несколько влияет лишь на скорость полимеризации, причем пропорционально количеству ПП (рис. 2), что может быть обусловлено, в частности, уменьшением скорости распада ПК в присутствии аппретированного ПП [5]. Представлялось интересным выяснение влияния ПП на порядок реакции по отдельным компонентам. В таблице приведены значения скоростей полимеризации ВА при варьируемых концентрациях мономера, инициатора, эмульгатора в отсутствие и в присутствии ПП и порядки реакции по этим реагентам.

Из зависимостей $\lg v \sim f(n \lg C)$, где C — концентрация варьируемых веществ (рис. 3—5), определены порядки реакции (n) по отдельным компонентам. Согласно полученным результатам, порядок реакции по мономеру составляет 0,37 и не зависит от присутствия ПП.

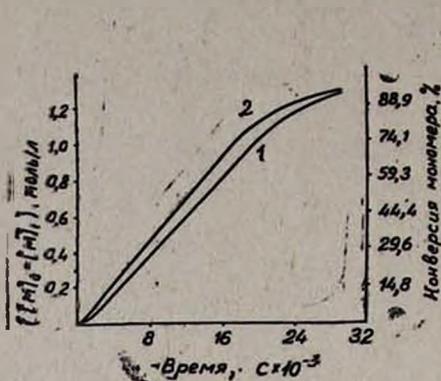


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА в присутствии (1) и в отсутствие ПП (2). Условия полимеризации отмечены в табл. звездочками.

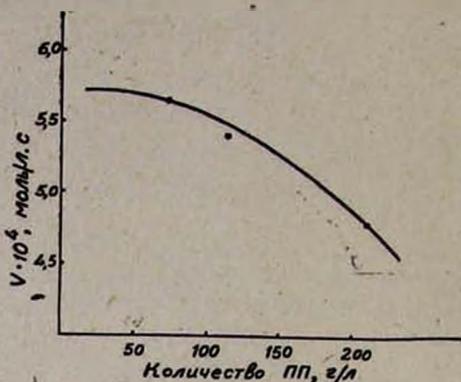


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ВА от количества ПП. Условия полимеризации: $[VA] = 1,37$ моль/л, $[PK] = 0,0168$ моль/л, $[PBC] = 0,259$ моль/л.

Таблица

Скорости полимеризации ВА (v) при варьируемых концентрациях (C) мономера, инициатора и эмульгатора в отсутствие и в присутствии ПП (114 г/л) при 60°C и порядки реакции по реагентам (n)

	В отсутствие ПП			В присутствии ПП		
	C , моль/л	v , моль/л · с	n	C , моль/л	v , моль/л · с	n
ВА	1,32*	5,71	0,37	2,34	6,82	0,37
	0,75	4,65		1,37*	5,36	
	0,32	3,39		0,70	4,36	
				0,37	3,32	
ПК	0,0173*	5,71	0,51	0,0168*	5,36	0,48
	0,0088	4,21		0,0110	4,31	
	0,0079	3,55		0,0386	3,89	
ПВС	0,259*	5,71	0,22	0,259*	5,36	0,17
	0,130	4,85		0,177	4,80	
	0,057	4,00		0,060	4,00	

* Звездочкой отмечены концентрации компонентов, оставляемые постоянными при варьировании концентрацией третьего компонента.

Известно, что при размере диспергированных частиц в полимеризационной массе более 0,1 мкм число радикалов в частице может быть больше 1 [6], и резко возрастает с увеличением размеров частиц [7]. Теория эмульсионной полимеризации Смита—Эварта применима при размерах частиц $\leq 0,1$ мкм, когда число радикалов в частице в среднем равно 0,5, [8]. При размерах частиц более 0,1 мкм кинетика полимеризации будет отклоняться от теории Смита—Эварта [8]. Микро-

скопическое исследование (увеличение $\times 1200$) полимеризационной массы в нашем случае в отсутствие ПП показало, что размеры частиц колеблются в пределах 0,4—2,0 мкм, при конверсии мономера $> 20\%$ уменьшаются до 0,2—0,5 мкм и остаются постоянными до 70—80% конверсии. В присутствии ПП ни до, ни в процессе полимеризации диспергированные частицы не наблюдаются; видны только частицы ПП, что обусловлено адсорбцией частиц на поверхности наполнителя, вследствие чего их размеры могут только возрастать. Таким образом, в обоих случаях неизбежно отклонение от закономерностей эмульсионной полимеризации в сторону закономерностей полимеризации в массе [9—11], и поэтому величина порядка реакции по мономеру—0,37 объяснима. Тот факт, что порядок по мономеру в присутствии ПП такой же, как в его отсутствие, говорит о том, что увеличение размеров частиц при адсорбции несущественно и механизм в присутствии ПП не меняется. С вышесказанным согласуются также близкие значения порядков полимеризации по инициатору в отсутствие (0,51) и в присутствии ПП (0,48); в обоих случаях обрыв имеет бимолекулярный характер.

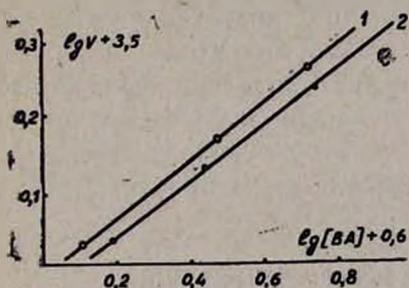


Рис. 3. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ВА от концентрации ВА (1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП).

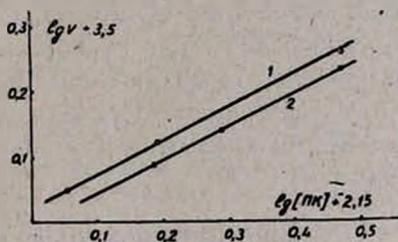


Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ВА от концентрации ПК (1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП).

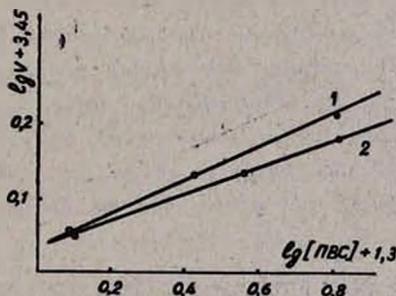


Рис. 5. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ВА от концентрации ПВС (1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП).

Существенно ПП влияет на порядок реакции по эмульгатору, составляющий 0,22 в отсутствие ПП и уменьшающийся до 0,17 в его присутствии. ПП адсорбирует мономер, тем самым уменьшает роль эмульгатора, чем и можно объяснить наблюдаемое расхождение в порядках реакции по ПВС.

Энергия активации полимеризации ВА в присутствии ПП не сильно отличается от данных, приводимых в литературе для полимеризации ВА, инициированной ПК [12], и составляет 18,3 ккал/моль.

Таким образом, в выбранных условиях ПП существенно не влияет на кинетическое поведение и механизм полимеризации ВА.

Экспериментальная часть

ВА ректификат очищали частичной полимеризацией и фракционной перегонкой под азотом с отбором фракции, кипящей при 67,8—67,9°/680 мм. ПК использовали после 5-кратной перекристаллизации [13], ПВС—промышленный, марки 16/1, ПП фракции—50 мкм аппретировали триметилхлорсиланом, как описано ранее [14]. Уксусная кислота марки «х. ч.»—свежеперегнанная, вода—бидистиллят.

Полимеризацию ВА исследовали dilatометрическим методом. В реактор загружали ПК и ПП, в две емкости, соединенные с реактором, помещали водный раствор ПВС и смесь ВА с уксусной кислотой (из расчета 0,95 моль/л). После 3-кратной дегазации путем замораживания жидким азотом и оттаивания в вакууме (10^{-4} тор) компоненты помещали в реакторе dilatометра, снабженном магнитной мешалкой. Для растворения ПК и гомогенизации системы полимеризационную массу перемешивали 20 мин при 10—12°. Полимеризацию проводили при $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании до 15—20% конверсии ВА. Полимеризацию ВА в отсутствие ПП проводили аналогично.

ԼՅՈՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻՅՈՒՄԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Է. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Մ. ԳՆՎՈՐԿՅԱՆ,
Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրային միջավայրում պաշտպանիչ կոլոիդի՝ պոլիվինիլային սպիրտի, ներկայությամբ վինիլացետատի կալիումի պերսուլֆատով հարուցված պոլիմերացման կինետիկան ապրետացված պերլիտային ավազի ներկայությամբ և բացակայությամբ: Երկու դեպքերի համար արագության մոնոմերի, հարուցիչի և էմուլգատորի կոնցենտրացիաներից կախվածության համեմատությունը ցույց է տալիս, որ լցոնը էպես չի ազդում վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկական վարքի վրա:

THE INFLUENCE OF FILLER UPON VINYLACETATE POLYMERIZATION KINETICS

E. V. POKRIKIAN, S. M. AYRAPETIAN, S. M. GUEVORKIAN,
L. A. AKOPIAN and S. G. MATSOYAN

A kinetics of vinylacetate polymerization has been investigated without and in the presence of appreted perlite sand. A process was induced by potassium persulfate and accomplished in aqueous media by

using of polyvinyl alcohol as defencing colloid. In two cases a dependence of reaction rate upon concentration of monomer, initiating agent and emulgator has been studied and conclusion made was that filler doesn't strongly influence vinylacetate polymerization kinetics.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, С. М. Айрапетян, А. Е. Сардарян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 36, 262 (1983).
2. М. Линдeman, Механизм полимеризации винилацетата, в кн. «Полимеризация виниловых мономеров», под ред. Дж. Хема, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 50.
3. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», 1974, стр. 256.
4. В. И. Елисеева, Полимерные дисперсии, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 43.
5. Э. В. Покрикян, И. С. Цатурян, С. М. Айрапетян, Л. А. Акопян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 37, 525 (1984).
6. W. Stokmeyer, J. Polym. Sci., 24, 314 (1957).
7. В. М. Van der Hoff, J. Polym. Sci., 44, 241 (1960).
8. У. Купер, Эмульсионная полимеризация, в кн. «Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров», под ред. А. Дженкинса, Изд. «Мир», М., 1977, стр. 199.
9. Т. В. Крейнер, С. Г. Никитина, М. Э. Розенберг, ЖПХ, 55, 1647 (1982).
10. С. Г. Рогова, С. С. Мнацаканов, Э. С. Шульгина, М. Э. Розенберг, С. Я. Френкель, ЖПХ, 44, 1103 (1971).
11. Э. С. Шульгина, С. Г. Рогова, В. М. Беляев, М. Э. Розенберг, ЖПХ, 45, 1848 (1972).
12. W. Vaade, H. Moritz, K. H. Reichert, J. Appl. Polym. Sci., 27, 2249 (1982).
13. А. М. Торопцева, В. М. Белгородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 83.
14. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, С. М. Айрапетян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 754 (1982).

Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 653—657 (1984 г.)

УДК 615.462:678.03.617

СЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ КРЕАТИНИНА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ, ПОКРЫТОМ ПОЛИ-*o*-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, М. С. МАЦОЯН, Л. Р. ГАЛСТЯН,
Л. А. СААКЯН и Э. С. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 27 I 1984

Изучена возможность селективной сорбции биологического токсина креатинина из сыворотки крови урологических больных и из водного раствора углем ИГИ-40, покрытым гомополимером *o*-винилбензойной кислоты. При этом установлено, что наряду с физической сорбцией имеет место хемосорбция и поглощательная способность угля, покрытого полимером *o*-ВБК, значительно превышает уголь ИГИ-40.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В последние годы большое внимание привлекает метод очистки крови с использованием колонок с различными сорбентами (гемосорб-

ция) [1]. Перспективным направлением в гемосорбции является использование активированных углей, ионообменных смол, а также различных сорбентов, покрытых полимером. Во избежание попадания частичек угля в кровь в процессе гемосорбции в последнее время широко используются угли, покрытые полимерами [2]. Кроме этого, недостатком углей является неселективная сорбция многих компонентов крови, таких как витамины, белки, глюкоза. В этой связи большой интерес представляет выбор сорбентов, обеспечивающих определенную селективность по целевому компоненту. С целью расширения ассортимента сорбентов нами изучена возможность селективной очистки крови углем, покрытым полимером, содержащим ионогенную группу. При этом использован активированный уголь марки ИГИ-40, покрытый поли-*o*-винилбензойной кислотой (*o*-ВБК) [3].

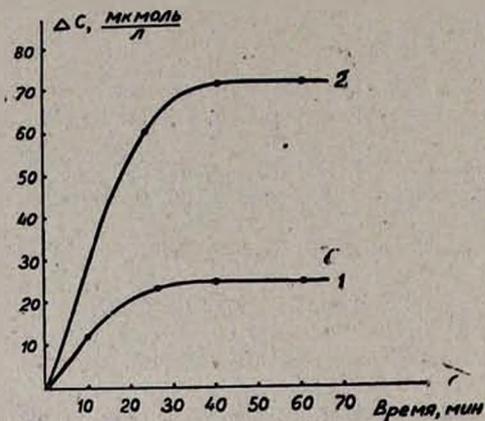


Рис. 1. Изотермы сорбции из сыворотки крови креатинина. ΔC — разность концентраций креатинина до и после (на выходе из колонки) сорбции. 1—ИГИ-40, 2—уголь, покрытый полимером *o*-ВБК.

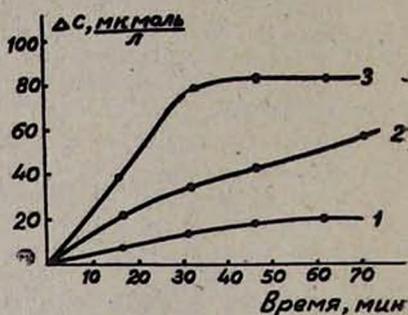


Рис. 2. Изотермы сорбции на водного раствора креатинина. 1—ИГИ-40, 2—гомополимер, *o*-ВБК; 3—уголь, покрытый полимером *o*-ВБК.

Эффективность сорбционной способности изучена на примере креатинина как в сыворотке крови урологических больных, так и в водных растворах при комнатной температуре (рис. 1 и 2). Для контроля и сравнения изучена сорбционная способность угля ИГИ-40, покрытого полимером *o*-ВБК, а также самого угля ИГИ-40 и гомополимера *o*-ВБК из водного раствора указанного токсина.

Как видно из рис. 1, поглощательная способность из сыворотки крови угля, покрытого полимером *o*-ВБК, почти в 8 раз выше по сравнению с ИГИ-40.

Из рис. 2 следует, что в водном растворе сорбционная способность указанного сорбента в 5 раз увеличивается по сравнению с ИГИ-40 и в 4 раза по сравнению с гомополимером *o*-ВБК.

С целью подтверждения селективной сорбции была изучена способность поглощения основных компонентов крови. Результаты приведены в таблице.

Изменение основных биохимических показателей крови в процессе гемосорбции на ИГИ-40, покрытом поли-*o*-ВБК*

Показатель	Концентрация			
	до сорбции	после сорбции, непосредственно на выходе из колонки		
		15 мин	30 мин	60 мин
Креатинин, <i>мкмоль/л</i>	178,3 (97)	166 (71)	104 (64,7)	101 (63,2)
Общий белок, <i>г/л</i>	74,5 (75,6)	73,3 (70,1)	72,3 (65,3)	73,4 (64,8)
Глюкоза, <i>ммоль/л</i>	73,4 (78,4)	70,3 (68,5)	71,6 (63,0)	71,8 (60,3)
Общий билирубин, <i>мкмоль/л</i>	0,67 (0,66)	0,67 (0,66)	0,67 (0,67)	0,67 (0,67)
Фосфолипиды, <i>ммоль/л</i>	3,13 (2,89)	2,93 (2,8)	2,58 (2,81)	2,78 (2,7)
Холестерин, <i>ммоль/л</i>	5,56 (4,39)	5,6 (4,3)	5,2 (4,6)	5,15 (4,5)
Альбумин, <i>г/л</i>	48 (50)	45 (50)	44,5 (52)	43,5 (51)
α -Глобулин, %	α_1 4 (6,4) α_2 12 (6)	α_1 6 (2,5) α_2 18 (11)	α_1 9 (6) α_2 15 (10)	α_1 11 (6) α_2 11 (8)
β -Глобулин, %	10 (9)	10 (6,5)	9,7 (7)	10 (6,8)
γ -Глобулин, %	29 (29,5)	29 (29,9)	29,8 (19)	29,5 (14)
Мочевина, <i>ммоль/л</i>	5,7 (8,7)	5,1 (5,9)	5,3 (5,3)	5,6 (6,5)

* В скобках приводятся данные угля ИГИ-40.

Из полученных данных видно, что уголь ИГИ-40, покрытый поли-*o*-ВБК, значительно снижает исходную концентрацию креатинина и практически не сорбирует остальные компоненты крови, в то время как уголь ИГИ-40 сорбирует такие компоненты крови, как общий белок, глюкоза, γ -глобулин и др.

Исследования показали, что в случае угля, покрытого полимером *o*-ВБК, наряду с физической имеет место хемосорбция. Надо полагать, что последняя обусловлена солеобразованием за счет иминной группы креатинина и карбоксильной группы гомополимера *o*-ВБК, что подтверждается данными ИК спектроскопии.

Следует отметить, что эффективность сорбционной способности угля, покрытого полимером *o*-ВБК, как по времени, так и по единице массы сорбента значительно больше, чем у различных активных углей, в том числе и ИГИ-40, приведенных в работе [4].

Преимущество покрытого полимером *o*-ВБК активированного угля, по сравнению с непокрытым, заключается еще и в том, что при гемосорбции уменьшается травматизация форменных элементов крови [5]. Это объясняется сглаживанием микроструктуры угля за счет уменьшения объема микропор, как это видно на микрофотографиях (рис. 3) активированного угля марки ИГИ-40 и угля, покрытого полимером *o*-ВБК.

Экспериментальная часть

Покрытие проводят следующим образом: предварительно промытый и высушенный уголь ИГИ-40 погружают в 10% раствор гомополимера

o-ВБК [3] в ДМФА и выдерживают в нем сутки. После этого удаляют растворитель под вакуумом, отфильтровывают и сушат на воздухе. Выдерживают 3 ч при 100° и 3 ч при 120°, тщательно промывают сорбент горячей водой до рН 7—7,3. При этом получают сорбент с 7,3% полимерным покрытием.

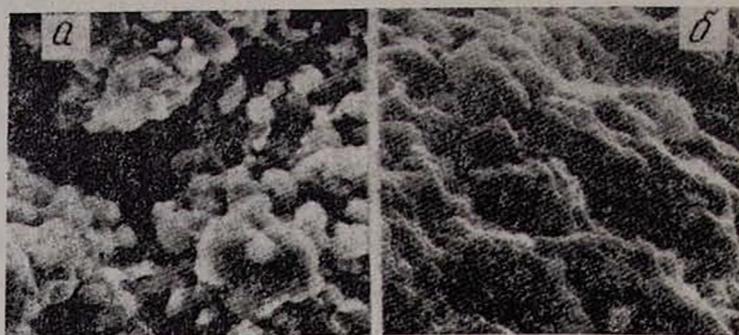


Рис. 3. Микроструктуры: 1 — ИГИ-40, 2 — уголь, покрытый полимером o-ВБК.

Эффективность сорбции определялась пропусканием сыворотки крови урологических больных или водного раствора креатинина через колонку с сорбентами посредством роликового насоса.

Концентрации биохимических показателей крови до и после сорбции определены на автоанализаторах «Olli», FP-9 (фирма «КОНЕ»).

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле. В спектре ИГИ-40, покрытого полимером, после сорбции креатинина не обнаружено характерных полос поглощения—N—H и =N—H вблизи 3260 $см^{-1}$; полоса поглощения —COOH (сопряженная) смещена на 15 $см^{-1}$ по сравнению с исходным полимером o-ВБК. В области низких частот не обнаружено характерных частот креатинина—590, 620 и 685 $см^{-1}$. Микрофотографии оделаны растровым электронным микроскопом марки YSM-U3.

ԿՐԵԱՏԻՆԻՆԻ ՍԵԼԵԿՏԻՎ ՍՈՐՔՑԻԱՆ ՊՈԼԻ-օ-ՎԻՆԻԼՔԵՆԶՈՑԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ ՊԱՏՎԱԾ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ԱՄԵՈՎ

Դ. Ա. ԶՈՒԻԱԶՅԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՅՈՅԱՆ, Լ. Ռ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Լ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ե Է. Ս. ԳԱՐՐԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ուրոլոգիական հիվանդների արյան շիճուկից և ջրային լուծույթից կենսաբանական տոքսին կրեատինինի սելեկտիվ սորքցիայի հնարավորությունը օ-վինիլբենզոլայական թթվի (օ-ՎՐԹ) պոլիմերով ծածկված ИГИ-40 ածխով: Հաստատված է, որ սովորական սորքցիային զուգընթաց ընթանում է նաև բեմոսորքցիա և օ-ՎՐԹ պոլիմերով ծածկված ածխի կլանելու ընդունակությունը նշանակալից գերազանցում է ИГИ-40 ածխի կլանման ընդունակությունը:

SELEKTIVE SORPTION OF CREATININ ON ACTIVITY CARBON WITH *o*-VINYLBenzoic ACID

G. A. CHOUKHAJIAN, M. S. MATSOYAN, L. R. GALSTIAN,
L. A. SAAKIAN and E. S. GABRIELIAN

The possibility of selective sorption of the biological toxin creatinin from the blood serum of urological patients and aqueous solutions on carbon IGI-40 coated with *o*-vinylbenzoic acid polymer has been studied. It has been established that chemisorption also takes place along with usual sorption and the absorbing ability of carbon coated with *o*-vinylbenzoic acid polymer exceeds significantly that of carbon IGI-40.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. М. Лопухин, М. Н. Молоденков, Гемосорбция, Изд. «Медицина», М., 1978.
2. K. E. Hagstam, L. E. Larssen, Acta med. Scand, 180, 593 (1966).
3. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацолян, ВМС, 12Б, 463 (1970).
4. В. Л. Гордон, Сб. тр. II МОЛГМИ, М., 1977, стр. 16—21.
5. М. И. Ульянов, Н. П. Микаелян, Сб. тр. II МОЛГМИ, М., 1977, стр. 170—175.

Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 657—662 (1984 г.)

УДК 615.462:615.451.35/0.3:617

ПОЛИМЕРНЫЕ САМОКЛЕЮЩИЕСЯ ДУБЛИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ С КРОВОСТАНАВЛИВАЮЩЕЙ АКТИВНОСТЬЮ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ф. А. САРҚИСЯН, С. А. КАРАПЕТАН
и Э. С. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 12 VI 1984

Разработаны эффективные кровостанавливающие составы на основе водных растворов солей Fe (III) и Ca (II). Для предотвращения ожогов, вызываемых этими солями, дополнительно в состав вводятся биосовместимые полимеры—поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), а также цетилацридинийхлорид (ЦПХ), ϵ -аминокапроновая кислота (ϵ -АКК) и др. На их основе приготовлены дублированные самоклеющиеся пленки с кровостанавливающей активностью. В эксперименте на животных показана высокая гемостатическая активность созданных пленок.

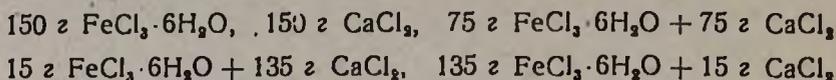
Табл. 2, библиографические ссылки 15.

Ранее нами сообщалось о создании дублированных пленок, состоящих из гидрофильного и гидрофобного слоев и способных склеиваться с органами и тканями при контакте [1]. Путем введения в гидрофильный слой различных препаратов (антибиотиков, витаминов, маслорастворимых препаратов) указанным пленкам удалось придать выраженный терапевтический эффект—антибактериальные, антимикробные, противоожоговые и другие свойства [2, 3].

Целью настоящей работы являлось создание дублированных самоклеющихся пленок с кровостанавливающей способностью.

Предварительно были проведены исследования по созданию высокоэффективных гемостатических составов, сохраняющих свою активность при большом разбавлении для дальнейшего включения их в состав пленок. В первую очередь исследовалась гемостатическая активность водных растворов солей металлов, издавна известных как кровеостанавливающие средства. Эффективность предложенных составов была проверена по свертываемости крови в условиях *in vitro*. Показателями свертывания служили: время свертываемости [5], время рекальцификации плазмы [6], протромбиновый индекс [7].

Составы готовились растворением солей в 100 мл дистиллированной воды:



В ходе работы обнаружено, что в отдельности как соли железа, так и кальция не вызывают эффективную гемокоагуляцию. Однако сочетание их приводит к синергизму. Водный раствор хлористого кальция по сравнению с нормой свертывает кровь гораздо позже ($342 \pm 16,9$ с, более 10 мин). Раствор хлорного железа свертывает кровь быстро, в среднем за $41,6 \pm 0,9$ с, а смесь солей треххлористого железа и хлористого кальция в различных соотношениях—практически мгновенно. Наиболее эффективно соотношение солей $\text{Fe}:\text{Ca}=9:1$. Время свертывания его составляет $20,2 \pm 0,5$ с, что вдвое меньше времени свертывания крови раствором $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде. Остальные показатели свертывания крови (время рекальцификации, протромбиновый индекс) также подтверждают практически мгновенное действие смеси $\text{Fe}+\text{Ca}$. Полученные данные позволяют говорить о том, что максимальный гемостатический эффект, получаемый при сочетании солей Fe и Ca , по-видимому, создается за счет синергического действия соответствующих ионов. Выяснено, что гемостатическая эффективность раствора при разбавлениях в 2, 4, 6, 8, 10 раз не меняется.

Общезвестно, что соли железа вызывают ожоги на раневых поверхностях. С целью исключения указанного недостатка в разбавленные в 10 раз растворы смеси солей железа и кальция вводились полимеры—ПВС, ПВП, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), а также γ -аминокапроновая кислота (γ -АКК), цетилпиридинийхлорид (ЦПХ).

Гемостатическая активность предложенных составов сравнивалась с гемостатической активностью известных гемосоставов «Амифер», $\text{AlCl}_3+\text{ЦПХ}$, галловая кислота+ПВС+ AlCl_3 [4, 9, 10], приготовленных также на основе солей металлов.

Гемостатическая эффективность вышеуказанных смесей была проверена по времени свертывания крови, исследовалась также резистентность полученных сгустков к лизису [8], ибо одним из важных условий, предъявляемых к эффективным гемостатическим препаратам, является образование ими плотного кровяного сгустка, не подвергающегося лизису. Этим уменьшается возможность повторного кровотечения. Результаты определения времени свертывания гемостатических составов сведены в табл. 1.

Кровоостанавливающая активность гемосоставов с полимерами*

Показатель	Контроль	№ состава						
		1	2	3	4	5	6	7
Время свертываемости, с	300	30	25	30	38,3	17	30	31,5

* Все составы готовили растворением указанных веществ в 100 мл дистиллированной воды.

Составы: 1) $FeCl_3 \cdot 6H_2O + \kappa\text{-АКК} + NaCl$, 2) $AlCl_3 + ЦПХ$, 3) $AlCl_3 +$ галловая кислота + ПВС, 4) $FeCl_3 \cdot 6H_2O + CaCl_2 + ЦПХ$, 5) $FeCl_3 \cdot 6H_2O + CaCl_2 + \kappa\text{-АКК}$, 6) $FeCl_3 \cdot 6H_2O + CaCl_2 + ПВП$, 7) $FeCl_3 \cdot 6H_2O + CaCl_2 + KMnO_4$.

Из табл. 1 следует, что все предложенные составы обладают высокой коагулирующей способностью по сравнению с нормой. Наибольший эффект проявляет состав № 5.

Далее, для создания эффективных гемостатических биосовместимых биодеструктурируемых пленок, используемых как при наружных, так и при внутренних кровотечениях, выбранные гемостатические смеси вводились в состав ранее разработанной дублированной пленки. Гемостатический раствор смешивался с водным раствором гидрофильного полимера, содержащего также различные вспомогательные вещества. Полученная смесь наносилась на готовую пленку—подложку (гидрофобный слой), как описано ранее [1—3], равномерно распределялась по поверхности гидрофобного слоя и сушилась. С целью улучшения адгезивных свойств двухслойной пленки в ее гидрофильном слое частично омыленный поливинилацетат марки «Сольвар» заменялся сополимером винилпирролидон-винилацетат с соотношением исходных компонентов 90 : 10. Распределение гемостатического состава в сополимере так же равномерно, как и в случае «сольвара».

Результаты исследований по определению гемостатической активности полученных пленок на поврежденной печени крыс-самцов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Кровоостанавливающая эффективность пленок с разными гемостатическими составами

Показатель	Контроль 1	Контроль 2	Пленки с составом, №						
			1	2	3	4	5	6	7
Время свертывания крови, с $M \pm m$ $n=6$	$90 \pm 3,2$	$65 \pm 1,8$	$20,3 \pm 0,96$	$10 \pm 0,3$	$10,1 \pm 0,5$	$10 \pm 0,5$	$12 \pm 0,8$	$20 \pm 0,3$	$25 \pm 0,8$

Полученные данные статистически достоверны ($P < 0,001$). Можно отметить, что при контактировании гемостатических пленок с кровоточащей поверхностью паренхимы коагуляция крови максимально ускоряется.

При сравнительном анализе данных, представленных в табл. 2, выясняется следующее: 1) пленки, содержащие гемостатические составы 2—5 ускоряют процесс свертывания крови по сравнению с контролем 1 в 9 раз и по сравнению с контролем 2 в 6,5 раз.

При сравнении данных табл. 1 и 2 можно заключить, что гемостатическая эффективность предложенных составов значительно повышается при их введении в состав пленок. Все приготовленные гемостатические пленки в виде нового лекарственного средства могут выполнять роль эффективных коагулянтов при небольших наружных и внутренних кровотечениях.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и препараты. Хлорное железо, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, марки «х. ч.» по ГОСТ 4147—74, применялся без дополнительной очистки. Хлористый кальций плавленный, реактив по ГОСТ 4460—66. ϵ -аминокапроновая кислота—по ТУ 6—09—270—70. Карбоксиметилцеллюлозу применяли по МРТУ-67. Полиэтиленгликоли (ПЭГ)—импортные образцы (Shuchardt Mun., ФРГ) или по МРТУ 42 № 3179—63 и № 3175—63. Полиоксэтилированные производные сорбитана (твины)—по МРТУ 42 № 3307—63, а также препараты фирмы (Ferak—Berlin, ФРГ).

Поли-2-оксиэтилметакрилат, получали по [11], сополимер 2-оксиэтилметакрилата с винилпирролидоном и этиленгликольдиметакрилатом—по [12], а сополимер с *n*-дивинилбензолом—по [13]. Частично омыленный поливинилацетат—применялся промышленный образец марки «Сольвар» после 2-кратного переосаждения спиртом из водного раствора. Сополимер винилпирролидона с винилацетатом (ВП-ВА) с соотношением исходных мономеров 90 : 10, получали по [14]. Поливинилпирролидон—применялся полимер (М. в. 36120 ± 2700), медицинский.

Методика приготовления пленок с гемостатическим составом. Гидрофобный слой двухслойной полимерной пленки отливался из спиртового раствора поли-2-оксиэтилметакрилата или его сополимеров.

Технология приготовления гидрофильного слоя пленки: определенное количество раствора «сольвар» смешивали с гемостатическим раствором. Полученную смесь гомогенизировали в течение 15 мин до полного растворения компонентов и отливали на готовую гидрофобную подложку.

1. Гидрофильный пленочный слой (подложка) отливался из раствора 18 г сополимера ВП-ВА и 1 г ПЭГ-1500 в 60 мл воды на предварительно силиконизированную поверхность площадью 400 см².

2. Раствор сольвара : 9 г сольвара и 1 г ПЭГ-1500 растворяли в 60 мл дист. воды.

Для отливки гидрофильного и гидрофобного слоев расходуется по 6 мл растворов.

3. Гемостатические растворы: состав № 1. 4 г ϵ -АКК растворяли в 10 мл дист. воды, добавляли 0,9 г NaCl, 200 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 85 мл воды и перемешивали до полного растворения компонентов.

Состав № 2, 0,5 г ЦПХ растворяли в 10 мл дист. воды, добавляли 25 г $AlCl_3$, 90 мл воды и перемешивали.

Состав № 3. 15 г ПВС и 50 мл дист. воды нагревали до 90° , добавляли 1 г галловой кислоты и 2,5 г $AlCl_3$ +50 мл дист. воды и хорошо все перемешивали.

Состав № 4. 15 г сольвара растворяли в 60 мл горячей дист. воды, добавляли раствор 1,5 г $CaCl_2$ в 10 мл дист. воды, затем 13,5 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 20 мл дист. воды и 0,45 г ЦПХ. Смесь гомогенизировали 15 мин.

Состав № 5 аналогичен составу № 4, вводя вместо ЦПХ 0,45 г е-АКК.

Состав № 6 аналогичен составу № 4, вместо ЦПХ вводили 0,45 г ПВП.

Состав № 7 аналогичен составу № 4, вместо ЦПХ вводили 0,45 г КМЦ.

Полученные пленки с составами № 1, 4, 5, 6, 7—желто-коричневого цвета, гидрофильные стороны матовые, гидрофобные—блестящие. Инси равномерно распределены по всей площади дублированной пленки.

Пленка с составом № 3—прозрачная, блестящая, ингредиенты смеси равномерно распределены по всей площади дублированной пленки. Адгезия пленки хорошая.

Пленки с составами № 4, 5, 7 содержат $0,25 \text{ мг/см}^2$ ионов Fe^{+3} и $0,03 \text{ мг/см}^2$ ионов Ca^{+2} . Пленка с составом № 1 содержит 3 мг/см^2 ионов Fe^{+3} , а пленка с гемосоставом № 2 белого цвета, с очень хорошей клейкостью, содержит $0,38 \text{ мг/см}^2$ ионов Al^{+3} .

Упаковка и стерилизация пленок. В зависимости от предназначения пленки готовились различной толщины и разрезались на части размерами от $1 \times 1 \text{ см}$ до $50 \times 50 \text{ см}$, упаковывались в мешочки по 2 шт. с прослойками из пергаментной бумаги, герметично сваривались и стерилизовались. Стерилизовали облучением из источника Co^{60} на воздухе дозами 2,5 Мрад или УФ лампами БУВ-30 и ОБП-450 при 30-минутной выдержке на расстоянии 10—15 см от ламп. Эти условия достаточны для стерилизации пленок с полным сохранением их физико-химических и медико-биологических свойств [15].

Исследование гемостатической активности пленок. Исследования проводились на крысах-самцах массой 150—200 г под нембуталовой анестезией (35 мг/кг массы). Обнажали печень и наносили на нее три однотипных надреза длиной 1 см и глубиной 1—2 мм. Затем одновременно на один из надрезов накладывали дублированную пленку [1] без гемостатического состава (контроль 2), на второй—с гемостатическим составом, а на третий надрез пленка не накладывалась (контроль 1) и засекали время до полного свертывания крови. О гемостатической эффективности пленок судили по разнице во времени остановки кровотечения в контрольных и опытном надрезах.

Գ. Ա. ԶՈՒՆԱԶՅԱՆ, Ց. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԿԱՐԱԳԵՏՅԱՆ Ե Է. Ս. ԳԱՐԻԵԼՅԱՆ

Մշակված է արյունահոսությունը դադարեցնող բաղադրություններ Fe(III) և Ca(II) աղերի ջրային լուծույթների հիման վրա: Մետաղների աղերի այրվածքներ առաջացնող հատկությունը կանխելու համար լուծույթների կազմում լրացուցիչ մտցվել են կենսահամատեղելի պոլիմերներ՝ պոլիվինիլպիրոլիդոն, պոլիվինիլալկոհոլ-պոլիվինիլպիրոլիդոն: Վերջիններիս հիման վրա ստեղծվել են արյունահոսությունը դադարեցնող երկշերտ ինքնակպչող թաղանթներ: Կենդանիների վրա կատարված փորձերը հաստատել են ստեղծված թաղանթների բարձր մակարդող ախտիվությունը:

SELF-STICKING DOUBLE-LAYER POLYMER MEMBRANES POSSESSING HEMORRHAGE PREVENTING ACTIVITY

G. A. CHOUKHAJIAN, F. A. SARKISSIAN, S. A. KARAPETIAN
and E. S. GABRIELIAN

Hemorrhage preventing solutions have been worked out on the basis of aqueous solutions of Fe(III) and Ca(II) salts.

In addition biologically related polymers, such as polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone and others have been inserted in the composition of the solutions in order to avoid burns provoked by metal salts. Thus, double-layer self-sticking membranes have been created on the basis of such supplements preventing hemorrhage. Tests performed on animals have confirmed the high clotting activity of such membranes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Ա. Կուխաճյան, Ն. Խ. Գեորգյան, Ս. Ա. Կարապետյան, Յ. Ս. Գաբրիելյան, Արմ. քիմ. ժ., 36, 255 (1983).
2. Գ. Ա. Կուխաճյան, Փ. Ա. Տարկիսյան, Ս. Ա. Կարապետյան, Յ. Ս. Գաբրիելյան, Արմ. քիմ. ժ., 37, 512 (1984).
3. Գ. Ա. Կուխաճյան, Փ. Ա. Տարկիսյան, Ս. Ա. Կարապետյան, Կ. Մ. Կոչարյան, Ա. Խ. Մալինյան, Գ. Ա. Գեորգյան, Յ. Ս. Գաբրիելյան, Արմ. քիմ. ժ., 37, 586 (1984).
4. Յ. Ա. Գուլյան, Կ. Վ. Լոլաև, Ավտ. ժողովրդական Հանրապետության Գիտությունների ակադեմիայի Գիտ. թղթեր, 1982, № 7 (1982).
5. R. J. Lee, P. D. White, Amer. J. med. Sci. 1913, V-145, № 4, p. 495.
6. H. D. Bergerhof, L. Loka-Z, Vitamin, Hormon. Fermentforsch., 6, 1, 25, 1954.
7. A. J. Quilck, J. Biol. chem., 109, 73 (1935).
8. Методические рекомендации по определению свертывающей способности крови, Л., 1971.
9. Пат. США, 4395398; РЖХ 60190П (1984).
10. Т. Кунихико, Я. Ясуки, Яп. пат. № 54—154595, РЖХ 220225П (1984).
11. Пат. США № 3963685, РЖХ 4С423П (1977).
12. Т. Куоичи, Франц. пат. № 7526347, РЖХ 7Т485П (2978).
13. Т. Кэйти, Т. Тохари, М. Такеси, Яп. пат. № 49—26514, РЖХ 6С444П (1975).
14. M. Sellger, G. Aumann, J. Macromol. chem., 176, 609 (1975).
15. Գ. Ա. Կուխաճյան, Ա. Վ. Գազարյան, Ն. Խ. Գեորգյան, Ս. Ա. Կարապետյան, Յ. Ս. Գաբրիելյան, Արմ. քիմ. ժ., 36, 259 (1983).

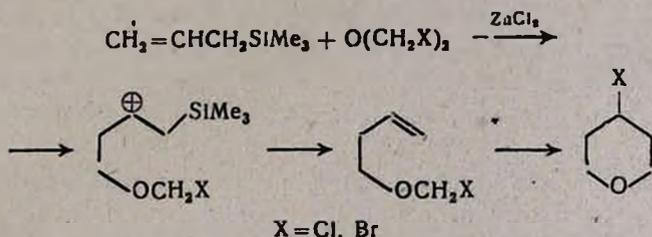
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.811+547.245

СИНТЕЗ 4-ГАЛОГЕНТЕТРАГИДРОПИРАНОВ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ
АЛЛИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА С бис-ГАЛОГЕНМЕТИЛОВЫМИ
ЭФИРАМИ

Ранее было показано, что бис- α -галогенэфиры при реакции с олефинами наряду с 1 : 2 аддуктами образуют 4-галогентетрагидропираны [1]. Представлялось, что промежуточный карбокатион, получающийся в ходе образования 1 : 1 аддукта, депротонируется против правила Зайцева с образованием α -галогенэфира аллилкарбинола, далее циклизующегося в 4-галогентетрагидропиран.

Если эти представления соответствуют действительности, то следовало ожидать, что аллильные кремнийорганические соединения при реакции с бис-галогенметилловыми эфирами также приведут к тетрагидропиранам, т. к. β -триметилсилильные карбокатионы, как известно [2], проявляют большую склонность к фрагментации по Si—C связи, чем их углеводородные аналоги по C—H связи. Действительно, взаимодействие бис-хлорметилового эфира с аллилтриметилсиланом в присутствии хлористого цинка привело к 4-хлортетрагидропирану. Аналогично реагирует бис-бромметилловый эфир.



К смеси 11,5 г (0,1 моля) бис-хлорметилового эфира, 13,6 г (0,1 моля) хлористого цинка и 50 мл сухого эфира прибавили 11,4 г (0,1 моля) аллилтриметилсилана. Внешним охлаждением поддерживали температуру 30°. Смесь кипятили 10 ч, экстрагировали эфиром, промыли водой и высушили над сульфатом магния. Перегонкой выделили 2,4 г (20%) вещества с т. кип. 63—65°/30 мм, n_D^{20} 1,4627, идентичного известному образцу [3].

Аналогично из бис-бромметилового эфира получили с 26% выходом 4-бромтетрагидропиран с т. кип. 58—60°/12 мм, n_D^{20} 1,4900 [4].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971).
2. Д. А. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 116.
3. J. Colonge, P. Boisde, Comptes rend., 240, 1552 (1965).

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 547.526+547.651+542.947

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ 4-ХЛОР-2,2-ДИАЛКИЛБЕНЗ (f)-
ИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ ИЗ ДИАЛКИЛПРОПАРГИЛ-
(3-ФЕНИЛ-2,3-ДИХЛОРАЛЛИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

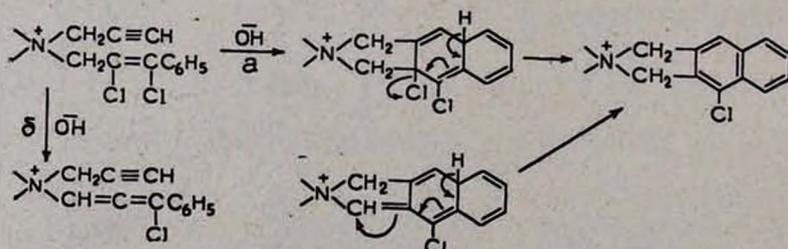
А. В. АТОМЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Арм. ССР

Поступило 28 VI 1984

Ранее [1] было высказано предположение, что в случае циклизации брамистого диэтилаллил (2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония циклизации предшествует дегидрохлорирование с образованием α -алленовой группировки. Впоследствии появились сомнения в справедливости этой схемы, т. к. вслед за образованием 3-хлор-1,2-алленовой группировки в исходной соли неминуемо должна была последовать анионизация второго атома хлора в положении 3 в результате нуклеофильного замещения с переносом реакционного центра [2]. Кроме этого, было установлено, что указанная соль циклизуется и в отсутствие щелочи простым нагреванием водного раствора с отгонкой образовавшейся соляной кислоты [3]. В то же время диметилпропаргил (3-фенил-2,3-дихлораллил) аммоний (I) при нагревании его водного раствора не подвергается изменению, а в щелочной среде образует 4-хлор-2,2-диметилбенз (f) изоиндолиниевую соль с количественным выходом [4]. Образование конечного продукта можно было представить схемой 1.

Схема 1.



Направление б) по причине высказанного мы считаем маловероятным. Настоящая статья посвящена выяснению этого вопроса. Нами изучено взаимодействие соли бромистого триметил(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммония (II) и хлористого диметилбензил(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммония (III) с водной щелочью при молярном соотношении соль: КОН 1 : 2, при 26° (табл.).

Таблица

Результаты взаимодействия солей I—III с водной щелочью

Время, ч	Обр. ионный галогид, <i>г-ат</i> на моль исходной смеси		
	I	II	III
1,0	0,53	0,023	0,22
4,0	0,97	0,13	0,73
24,0	0,99* (—)	0,30	1,14* (0,5—0,55)
96,0	—	0,96* (0,5)	

* В скобках приведено число молей выделенного амина на моль исходной соли.

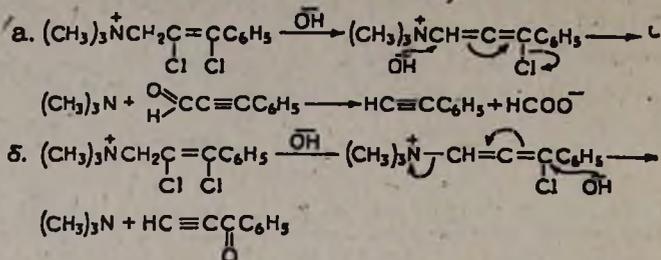
При дальнейшем прибавлении водного раствора КОН и нагревании реакционной смеси при 90—92° количество образовавшегося ионного галогена для соли I, как и следовало ожидать, не увеличивается, и в реакционной смеси не обнаружено даже следов амина. В случае же солей II и III образуется по 2 *г-ат* ионного галогена на 1 моль прореагировавшей соли, а из реакционной смеси выделено соответственно 90% триметиламина и 85% диметилбензиламина. Как видно из таблицы, для солей II и III, в которых исключена возможность циклизации, на моль выделенного амина образуется 2 *г-ат* ионного хлора, при этом указанное соотношение выдерживается в течение реакции. Из таблицы видно также, что ионный галоген в случае соли I по сравнению с солями II и III образуется значительно быстрее. Разницу в скорости депидрохлорирования солей I и II можно было приписать разным электронным эффектам метильной и пропаргильной групп, однако, ионный галоген в случае соли I образуется значительно быстрее и по сравнению с солью III, содержащей бензильную группу, имеющую отрицательный индуктивный эффект [5].

Полученные данные говорят в пользу того, что диметилпропаргил(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммоний (I) в водно-щелочной среде подвергается циклизации с последующей анионизацией β-Cl с образованием 4-хлор-2,2-диметилбенз(f)изоиндолиниевой соли.

Взаимодействие солей II и III с водной щелочью можно представить схемой 2.

Из схемы видно, что минерализация второго атома хлора в случае солей II и III, приводящая к соответствующим третичным аминам, может иметь место за счет нуклеофильной атаки гидроксильного иона по 1-или 3-углеродным атомам 3-фенил-2,3-дихлораллильной группы.

Схема 2.



В результате водно-щелочного расщепления бромистого триметил-(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммония (II) были выделены: триметиламин (90%), фенилацетилен (29%), муравьиная кислота (36%), а также 0,9 г темного порошкообразного вещества, по-видимому, полимера фенилпропиолового альдегида. Фенилацетилен и муравьиная кислота, по-видимому, являются продуктами расщепления фенилпропиолового альдегида, т. к. последний даже при комнатной температуре в присутствии водной щелочи расщепляется; образуя указанные соединения [6]. Титрованием установлено образование 2 г-ат ионного NaI^- на 1 г-моль прореагировавшей соли. Образование указанных неаминных продуктов является хорошим доказательством того, что минерализация второго атома хлора происходит в результате α -нуклеофильной атаки гидроксильным ионом с переносом реакционного центра.

Экспериментальная часть

Общее описание эксперимента. К 0,00329 моля испытуемых солей I—III, растворенных в 12,4 мл воды, добавляют 2,5 мл 2,75 н водного раствора KOH (0,0069 моля). Ионный галоген определен титрометрически. Изучение проводилось в термостате при $t = 26^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ и мольном соотношении соль : KOH 1 : 2. Данные приведены в табл.

Водно-щелочное расщепление бромистого триметил(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммония (II). К раствору 3,28 г (0,01 моля) соли II в 2 мл воды добавляют 4 мл 4 н раствора (0,04 моля) KOH и нагревают в термостате при 70° 5 ч, затем при той же температуре под небольшим вакуумом досуха отгоняют воду. Предварительно было показано, что в указанных условиях на 1 г-моль соли II образуется 2 г-ат ионного NaI^- . К системе были присоединены ловушки с титрованной соляной кислотой, обратным титрованием которой установлено образование 0,009 моля (90%) амина. Соответствующей обработкой солянокислого раствора выделен триметиламин. Т. пл. пикрата $213\text{—}214^\circ$, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Экстрагированием эфиром из реакционной смеси выделено 0,3 г (0,00295 моля, 29%) фенилацетилена, который идентифицирован ГЖХ сравнением с известным образцом. Из остатка соответствующей обработкой выделено 0,0036 моля (36%) муравьиной кислоты, дающей положительную реакцию с раствором каломеля. Из реакционной смеси выделено 0,9 г (69%) полимера фенилпропиолового альдегида, не дающего 2,4-динитрофенилгид-

разона. Молекулярный вес, определенный эбулиометрически, оказался равным 1040. Найдено %: С 81,96; Н 6,41. C_9H_6O . Вычислено %: С 83,08; Н 5,61. По данным ИК спектров, полимер содержит бензольное кольцо (710, 760, 1505, 1590, 3040, 3070 cm^{-1}) и двузамещенную тройную связь (2200 cm^{-1}). Титрованием установлено образование 2 *g*-ат ионного галогена на 1 моль прореагировавшей соли.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, ДАН Арм. ССР, 48, 1, 54 (1969).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, Р. Б. Минасян, ДАН Арм. ССР, 39, 2, 99 (1964).
3. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, Р. П. Бабаян, ЖОрХ, 10, 1638 (1974).
4. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, ЖОрХ, 7, 470 (1970).
5. Справочник химика, 1965 г., т. 3, Изд. «Химия», М.—Л., стр. 954.
6. L. Claiseu, Ber., 31, 1021 (1898).

Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 667—668 (1984 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 66.095.14

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXII. СИНТЕЗ БЕНЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Г. О. ТОРОСЯН, С. Л. ПАРАВЯН, А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Алкилированы хлористым бензилом (ХБ) в условиях межфазного катализа бутиловый, гептиловый, дециловый, аллиловый и бензиловый спирты в водно-щелочной среде (или с порошкообразной щелочью) в присутствии каталитических количеств катамина АБ или хлористого триэтилбензиламмония (ТЭБА). В реакционной смеси наряду с алкилированием исходного спирта имеет место гидролиз ХБ с последующим образованием дибензилового эфира (ДБЭ). В отсутствие катализатора образуется небольшое количество продукта алкилирования исходного спирта, гидролиз же ХБ не имеет места. С целью подавления гидролиза и понижения выхода ДБЭ применяли порошок щелочи, инертный растворитель и избыток спирта. Наилучшие результаты получены при использовании порошка щелочи и избытка спирта, но все-таки, наряду с целевым продуктом, образуется до 5—7% ДБЭ, что, вероятно, является следствием присутствия небольшого количества влаги, попадающей в реакционную смесь с катализатором и щелочью.

С целью полного исключения образования ДБЭ использовали обезвоженные порошкообразные едкое кали, едкий натр и обезвоженный катамин АБ или ТЭБА. В этих условиях образуется несимметричный эфир

с количественным выходом. При алкилировании хлористым бензолом первичного спирта с обезвоженной щелочью в диметоксиэтаноле также исключается гидролиз ХБ, но в этой системе спирт алкилируется значительно медленнее.

С количественным выходом получен ДБЭ из хлористого бензила в водно-щелочной среде (катализатор—катамин АБ) и в суперосновной среде—КОН-ДМСО.

Полученные данные позволили предложить условия получения алкилбензиловых эфиров с количественным выходом, исключая образование побочного ДБЭ, и условия получения ДБЭ с количественным выходом из хлористого бензила в водно-щелочной среде и в суперосновной среде.

Табл. 3, библиографические ссылки 16.

Поступило 6 III 1984

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 5388—84 Деп.

от 24 июля 1984 г.

Յիզիկական քիմիա

- Հարությունյան Ռ. Ս., Գրիգորյան Ջ. Գ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Ալիֆատիկ շարքի մի քանի ամինների ազդեցությունը նաարեումի պենտապեպտիլուսիֆոսֆատի ջրային լուծույթների կուրիզացիոնական հասկությունների վրա 607
- Սդոյան Ռ. Վ., Գրիգորյան Վ. Վ., Գինոսյան Ս. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Ակրիլաթթուների պատվաստված պոլիմերացումն օքսիզացմամբ ախտիվացված պոլիվինիլացետատի վրա 612

Անօրգանական քիմիա

- Աղաջանյան Ա. Ս., Ջուլումյան Ն. Հ., Ցեր-Առաքելյան Կ. Ա., Բաբայան Հ. Գ. — Իսոնափոխանական հալոսոսթազիությունը արծաթի թիոսուլֆատային հոմոլոգների սուրբջիայի ժամանակ 615

Օրգանական քիմիա

- Բոչվար Գ. Ա., Ղամբարյան Ն. Գ. — Օրբիտալները և էլեմենտների պարբերական համակարգը 624
- Փակրիկյան է. Վ., Հայրապետյան Ս. Մ., Գևորգյան Ս. Բ., Հակոբյան Լ. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — Հցոնի՝ ազդեցությունը վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկայի վրա 649
- Չուխաջյան Գ. Ա., Մացոյան Մ. Ս., Գալստյան Լ. Ռ., Սահակյան Լ. Ա., Գաբրիելյան է. Ս. — Կրեատինինի սելեկտիվ սուրբջիան պոլի-օ-վինիլբենզոլայական թթվով պատված ախտիվացված ածխով 653
- Չուխաջյան Գ. Ա., Սարգսյան Ֆ. Ա., Կարապետյան Ս. Ա., Գաբրիելյան է. Ս., Աբյունահասությունը գազարեցնող ախտիվություն ունեցող ինքնակաշիզոկերանակված պոլիմերային թաղանթներ 657

Նամականեր խմբագրությունը

- Առաքելյան Ա. Ս., Գևորգյան Ա. Ա. — 4-Հալոգենտեարտիզոպերանների սինթեզը բիս-հալոգենմեթիլային էթերներով ալիլարեմեթիլալանի ցիկացմամբ 663

Քննարկման կարգով

- Առամյան Հ. Վ., Չուխաջյան է. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — Ջրա-հիմնային միջավայրում գերակիտրոպարիլ(3-ֆենիլ-3,3-գեթլոբալիլ)ամոնիումային ազերից 4-քլոր-3,3-գեթլոլիլենիլ(ֆ)իզոինգոլինիումային ազերի սուսպան մեխանիզմի մասին 664

ԳՕՑԻՀԷ-ում գեպոնացված հոզվածների օքսիդացումներ

- Թորոսյան Գ. Հ., Պառավյան Ս. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — Ամոնիումային ազերը ալիլացման սեպտիաներում. XXII. Բենզիլային էթերների սինթեզը 669

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Физическая химия

- Арутюнян Р. С., Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М.* — Влияние некоторых аминов алифатического ряда на коллоидно-химические свойства водных растворов пентадецилсульфоната натрия 607
- Егоян Р. В., Григорян В. В., Гинюсян С. М., Бейлерян Н. М.* — Привитая полимеризация акриловых кислот на активированном окислении поливинилацетата 612

Неорганическая химия

- Агаджанян А. Е., Зулумян Н. О., Тер-Аракелян К. А., Бабаян Г. Г.* — Равновесие ионного обмена при сорбции тиосульфатного комплекса серебра 615

Органическая химия

- Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П.* — *d*-Орбитали и периодическая система элементов 624
- Покриакян Э. В., Айрапетян С. М., Геворкян С. Б., Акоюн Л. А., Мацюян С. Г.* — Влияние наполнителя на кинетику полимеризации винилацетата 649
- Чухаджян Г. А., Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Саакян Л. А., Габриелян Э. С.* — Селективная сорбция креатинина на активированном угле, покрытом поли-*o*-винилбензойной кислотой 653
- Чухаджян Г. А., Саркисян Ф. А., Карапетян С. А., Габриелян Э. С.* — Полимерные самоклеющиеся дублированные пленки с кровоостанавливающей активностью 657

Письма в редакцию

- Аракелян А. С., Геворкян А. А.* — Синтез 4-галогентетрагидропиранов циклизацией аллилтриметилсилана с *o*-галогенметилловыми эфирами 663

В порядке дискуссии

- Атомян А. В., Чухаджян Э. О., Бабаян А. Т.* — О механизме образования 4-хлор-2,2-диалкилбенз(ф)изоиндолиниевых солей из диалкилпропаргил-(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммониевых солей 664

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- Торосян Г. О., Параян С. Л., Бабалин А. Т.* — Четвертичные аммониевые соли в реакциях алкилирования. XXII. Синтез бензильных эфиров 667

CONTENTS

Physical Chemistry

- Aroutounian R. S., Grigorian G. D., Beylerian N. M.* — The Influence of Certain Aliphatic Amines on the Colloidal-Chemical Properties of Aqueous Solutions of Sodium Pentadecylsulfonate 607
- Egoyan R. V., Grigorian V. V., Gulnoslan S. M., Beylerian N. M.* — Grafting Polymerization of Acrylic Acids on Polyvinylacetate Activated by Oxidation 612

Inorganic Chemistry

- Agajanian A. E., Zulumian N. O., Ter-Arakellian K. A., Babayan G. G.* — Ion-Exchange Equilibrium During the Sorption Process of Silver Thio-sulphate Complexes 615

Organic Chemistry

- Bochvar D. A., Gambarian N. T.* — α -Orbital and Periodic System of Elements 624
- Pokrikian E. V., Ayrapetian S. M., Guevorkian S. B., Akopian L. A., Matsoyan S. G.* — The Influence of Filler upon Vinylacetate Polymerization Kinetics 649
- Choukhajian G. A., Matsoyan M. S., Galstian L. R., Saakian L. A., Gabriellian E. S.* — Selective Sorption of Creatinin on Activity Carbon with *o*-Vinylbenzoic Acid 653
- Choukhajian G. A., Sarkissian F. A., Karapetian S. A., Gabriellian E. S.* — Self-Sticking Double-Layer Polymer Membranes Possessing Hemorrhage Preventing Activity 657

Letters to the Editor

- Arakellian A. S., Gevorkian A. A.* — Synthesis of 4-Halogen tetrahydropyrans by the Cyclization of Allyltrimethylsilan with *bis*-Halogenmethyl Esters 663

As a Matter for Discussion

- Atomian A. V., Chukhajian E. O., Babayan A. T.* — Mechanism of 4-Chloro-2,2-dialkylbenz(f)-isoindolinium Salt Formation from Dialkylpropargyl-(3-phenyl-2,3-dichloroallyl)ammonium Salts in Aqueous-Alkaline Media 664

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

- Torosian G. O., Paravlian S. L., Babayan A. T.* — Ammonium Salts in Alkylation Reactions. XXII. Synthesis of Benzyl Ethers 667