

50280

1133

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXIX

FASCICULI 3—4

AUSHAF 29 (3—4) (103—232) (1983)

**HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged
HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.**

**SZEGED, HUNGARIA
1983**

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXIX

FASCICULI 3—4

AUSHAF 29 (3—4) (1983)

HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged

HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.

SZEGED, HUNGARIA

1983

Adiuvantibus

M. BARTÓK, M. BÁN, L. CSÁNYI, J. CSÁSZÁR, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN,
I. KETSKEMÉTY, F. SOLYMOSI, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

Redigit

PÁL FEJES

Edit

Facultas Scientiarum Universitatis Szegediensis de
Attila József nominatae

Editionem curant

J. ANDOR, I. BÁRDI, Á. MOLNÁR, B. NÉMET et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

FEJES PÁL

A szerkesztő bizottság tagjai:

BARTÓK M., BÁN M., CSÁNYI L., CSÁSZÁR J., FEJES P., GILDE F., HUHN P.,
KETSKEMÉTY I., SOLYMOSI F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi vértanúk tere 1.)

Szerkesztő bizottsági titkárok:

ANDOR J., BÁRDI I., MOLNÁR Á., NÉMET B. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

EFFECT OF NON-UNIFORM LAYER THICKNESS ON THE INTERFERENCE STRUCTURE OF OPTICAL TRANSMITTANCE

By

M. I. TÖRÖK

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received April 20, 1983)

The optical transmittance of thin films is calculated assuming slowly varying thickness. The approximate expression, deduced here is compared with computer simulated spectra. It is shown that with this expression the error due to uneven layer thickness can be estimated. A new method is suggested for the determination of the optical constants, extending previous procedures, which are only valid for films of even thickness.

Introduction

Several authors have proposed the determination of optical parameters from transmission measurements only [1—6]. The procedure is based on the interference structure of the spectra, *i.e.* on a resolved series of maxima and minima of transmittance. In general, three equations of transmittance, more specifically two for the envelop curves and the third for the extrema condition are sufficient to determine three unknown parameters: the real and imaginary parts of the refractive index and the layer thickness.

This method supposes that (i) the optical constants are slowly varying functions of the wavelength and (ii) the film thickness is exactly constant. These conditions are seldom fully satisfied, for example in the case of slabs split from special laminated crystals [4] or vacuum deposited films of certain materials [5]. With most of the current technologies, *e.g.* with the CVD method one cannot obtain a constant layer thickness with the accuracy required by the method. At slowly varying thickness the deformation of spectra can be minimized by reducing the diameter of the light beam, however, this possibility is limited due to the signal-to-noise ratio. Thus, we determined the error caused by thickness unevenness and developed an improved method to obtain the optical constants of such real layers.

Theory

i) *The model.* The transmittance of a homogeneous film of varying thickness is given by the following expression,

$$T_{\text{meas}} = \frac{\int J(x, y) T(x, y) dx dy}{\int J(x, y) dx dy},$$

where $T(x, y)$, and $J(x, y)$ are the local transmittance and the distribution of light density, respectively. The coordinates are perpendicular to the incident light. The dependence of the local transmittance on the coordinates x and y is caused by the variation in thickness which can often be described in case of real films by rather complicated functions.

As the number of unknown parameters increases in the expression of the thickness, the evaluation of the measurement becomes contestable. By reducing the diameter of the light beam, the change in thickness of the measuring area becomes small enough and the bounding surfaces of the films can be approximated by two planes in the interesting range. For the sake of simplicity it is assumed that the light density is constant inside the rectangular measuring area and the thickness varies linearly along the edges. The measured transmittance can be approximated by an average function

$$T_{\text{av}} = \frac{1}{2h} \int_{-h}^h T(d_0 + \xi) d\xi, \quad (1)$$

where h is the largest deviation from the mean thickness d_0 . It can be shown that this approximation is valid for less rigorous conditions, too.

In the following discussion the films with $\varepsilon \equiv h/d_0 > 0$ will be referred to as real samples, whereas those of $\varepsilon = 0$ as perfect samples.

Let us consider a weakly absorbing thin film deposited onto a thick transparent substrate. Under typical experimental conditions the interference takes place only within the film and the interference between the incident light beam and the reflected beam from the backside of the substrate can be disregarded [1]. The complex refractive index of the film is denoted by $\hat{n} = n_2(1 + i\kappa)$ and generally the indices 1, 2 and 3 stand for air, film and substrate, respectively. No special attention will be paid for free films (thin crystalline sheets, without substrate) since all the expressions below are also valid for those by substituting $n_3 = n_1 = 1$.

The transmittance of the sample can be given by the expression [1]:

$$T = \frac{T_f \cdot T_s}{1 - R_f \cdot R_s}, \quad (2)$$

where T_f , T_s and R_f , R_s denote the transmission and reflexion coefficients of the film and the substrate, respectively. The corresponding expressions are derived in many monographs, for example in [7—9]. Our treatment is based mainly on [7].

Substituting the transmission and reflexion coefficients into Eq. (2) we obtain

$$T = \frac{P}{Q_1 e^{\alpha_0 x} + Q_2 e^{-\alpha_0 x} + M \cos(\alpha + \delta)}, \quad (3)$$

where the following abbreviations are introduced:

$$P = (1 - \varrho_{12}^2)(1 - \varrho_{23}^2)(1 + \kappa^2) T_s, \quad (4a)$$

$$Q_1 = (1 - R_s) \cdot \varrho_{12}^2, \quad (4b)$$

$$Q_2 = (\varrho_{12}^2 - R_s) \cdot \varrho_{23}^2, \quad (4c)$$

$$M = 2|\varrho_{12} \cdot \varrho_{23}| \cdot (1 + R_s^2 - 2R_s \cos \varphi_{12})^{1/2} \cdot \text{sgn}(n_3 - n_2), \quad (4d)$$

$$\text{tg } \delta = \frac{R_s \sin 2\varphi_{12}}{1 - R_s \cos 2\varphi_{12}}, \quad (4e)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \varphi_{12} + \varphi_{23} = \frac{4\pi n_2}{\lambda} d + \varphi_{12} + \varphi_{23} = \gamma d + \varphi_{12} + \varphi_{23}, \quad (4f)$$

$$R_s = 1 - T_s = \left(\frac{n_3 - 1}{n_3 + 1} \right)^2. \quad (4g)$$

All the other notations are the same as in *Ref.* [7]:

$$\varrho_i^2 = \frac{(n_i - n_j)^2 + n_2^2 \kappa^2}{(n_i + n_j)^2 + n_2^2 \kappa^2}, \quad (5a)$$

$$\text{tg } \varphi_{ij} = \frac{2n_i n_j \kappa}{n_2^2(2 + \kappa^2) - (n_i^2 + n_j^2)}. \quad (5b)$$

We note in passing that only the denominator of Eq. (3) is thickness dependent.

The average value of the transmission can be obtained by inserting Eq. (3) into Eq. (5). For practical purposes an expression is needed which is as simple as possible, with an accuracy somewhat better than that of the measurements. It would be useful if the transmittance of the corresponding perfect layer having the same thickness as the average thickness of the real film could be calculated from the measured values. In this case the method, which has been elaborated for the determination of the optical constants of perfect layers should remain applicable with a slight modification for real layers, too. Such an expression can be obtained by expanding the integrand of Eq. (1) with regard to ξ . The result takes the following form:

$$T_{\text{av}} = T_0[1 + K(n_2, \kappa, n_3, \varepsilon)] = T_0 \left[1 + N \cdot \sum_n \frac{h^{2n}}{(2n+1)!} \partial_{\xi}^{2n} N(\xi) \Big|_{\xi=0} \right], \quad (6)$$

where T_0 is the transmission of the film of thickness d_0 , and $N(\xi)$ denotes the denominator of Eq. (3) with $d = d_0 + \xi$. The correction function $K(n_2, \kappa, n_3, \varepsilon)$ is expected to be small, ($K \ll 1$). Utility of Eq. (6) depends on the fact, how many terms of the series have to be considered to obtain an acceptable approximation.

(ii) Mathematical considerations. Let us consider the following derivate:

$$\partial N(\xi) \Big|_{\xi=0} = \gamma^k \kappa^k Q_1 e^{\alpha_0 \kappa} + (-\gamma \kappa)^k e^{-\alpha_0 \kappa} + (-1)^{\text{INT} \left(\frac{k+1}{2} \right)} \gamma^k \cdot M \cdot \left\{ \begin{array}{l} \cos \\ \sin \end{array} \right\} (\alpha + \sigma).$$

By combining this expression with Eq. (6) it can be seen that the quantity γ occurs in each case in the product $h\gamma = \alpha_0 e$. Taking into account that $\alpha_0 = m\pi$, with $m=1, 2, \dots$, at the wavelengths corresponding to the extrema of the transmittance, we conclude that even for $\varepsilon \ll 1$ the convergence of the expansion (6) may be rather slow. For weakly absorbing materials $\kappa \ll 1$ therefore the derivatives of the exponential functions become soon negligible but the terms, which originate from the trigonometric part of denominator decrease tiresome-slowly. In order to get a practicable expression from Eq. (6), we need to sum the trigonometric terms in closed form.

To get an convenient overlook of the terms in expansion (6), let us arrange the derivatives of $N^{-1}(\xi)$ as follows:

$$\begin{aligned}
 (N^{-1})' &= -\frac{N'}{N^2}, \\
 (N^{-1})'' &= -\frac{N''}{N^2} + \frac{2N'^2}{N^3}, \\
 (N^{-1})''' &= -\frac{N'''}{N^2} + \frac{6N'' \cdot N'}{N^3} - \frac{3N'^3}{N^4}, \\
 (N^{-1})^{(4)} &= -\frac{N^{(4)}}{N^2} + \frac{8N''' \cdot N' + 6N''^2}{N^3} - \frac{36N'' \cdot N'^2}{N^4} + \frac{24N'^4}{N^5}.
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

During our subsequent considerations we shall use indices referring to the rows and columns of this table.

Terms of the q -th row and r -th column of the table which are not multiplied by powers of κ can be summed as

$$M^r N^{-(r+1)} \gamma^q \sum_p C_p^r(q) \cdot \cos p \cdot (\alpha + \delta), \quad (\text{for even } q\text{'s}) \tag{8a}$$

or

$$M^r N^{-(r+1)} \gamma^q \sum_p S_p^r(q) \cdot \sin p \cdot (\alpha + \delta), \quad (\text{for odd } q\text{'s}). \tag{8b}$$

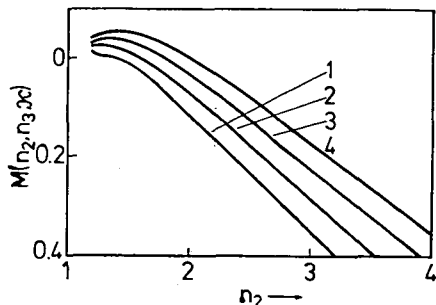


Fig. 1. The function $M(n_2, n_3, \kappa)$ (at $\kappa=0$ and at $n_3=1.4, 1.6, 1.8$ and 2 for curve 1, 2, 3 and 4, respectively) for estimation of the order of terms in Eq. (11)

The sum runs over $p=r-2k \geq 0$, with $k=0, 1, 2, \dots$. The subsequent columns in the table are multiplied by increasing power of η , where $\eta=M/N$, and $\eta \ll 1$, therefore they give a decreasing contribution to the correction function. It will be useful to rearrange the terms of the expansion according to the powers of η and κ . For weakly absorbing materials $N \approx 1$, therefore knowing the value of $M(n_2, \kappa, n_3)$ the contributions of different terms can be estimated. The values of M are plotted against n_2 for $\kappa=0$ and at different n_3 in Fig. 1.

The terms of each column can be

summed by deducing a generalised formula for each coefficient of Eq. (8a) and (8b). It can easily be seen that

$$S_1^1(2n+1) = (-1)^n \quad \text{and} \quad C_1^1(2n) = (-1)^{n+1},$$

and so the term of the highest value in the correction function can be expressed as:

$$\eta \cos(\alpha + \delta) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} (\alpha_0 \varepsilon)^{2n}}{(2n+1)!} = \eta \varphi(\alpha_0 \varepsilon) \cdot \cos \alpha^*,$$

where $\alpha^* = \alpha + \delta$ and the function $\varphi(x)$ is introduced

$$\varphi(x) = \frac{x - \sin x}{x}. \quad (9)$$

Any coefficient of the expression standing in any row of the second column can be calculated from the coefficients of the first and second column standing in the previous row. After some algebra we obtain:

$$\begin{aligned} C_0^2(2n+2) &= S_1^1(2n+1), \\ C_2^2(2n+2) &= 2 \cdot S_2^2(2n+1) - S_1^1(2n+1), \\ S_2^2(2n+1) &= 2 \cdot C_2^2(2n) + C_1^1(2n). \end{aligned}$$

This set of equations leads to recursion formulae and finally we get:

$$\begin{aligned} C_0^2(2n) &= (-1)^{n-1}, \\ C_2^2(2n) &= (-1)^n \cdot (2^{2n-1} - 1), \\ S_2^2(2n+1) &= (-1)^{n+1} (2^{2n} - 1). \end{aligned}$$

The summation over all the terms in the second column yields the following contribution to the correction function:

$$\eta^2 \left\{ \left[\varphi(\alpha_0 \varepsilon) - \frac{1}{2} \varphi(2\alpha_0 \varepsilon) \right] \cdot \cos 2\alpha + \varphi(\alpha_0 \varepsilon) \right\}.$$

Coefficients of the trigonometric functions of the 3rd and 4th rows were determined by similar procedure as the previous one and the corresponding expressions are listed below:

$$\begin{aligned} C_3^3(2n) &= (-1)^{n+1} \cdot 4^{-1} (9^n - 3 \cdot 4^n + 3), \\ C_1^3(2n) &= (-1)^n \cdot 3 \cdot 4^{-1} \cdot (4^n - 4), \\ S_3^3(2n+1) &= (-1)^n \cdot 3 \cdot 4^{-1} \cdot (9^n - 2^{2n+1} + 1), \\ S_1^3(2n+1) &= (-1)^{n+1} \cdot 3 \cdot 2^{-1} (4^n - 1), \\ C_4^4(2n) &= (-1)^n \cdot 8^{-1} \cdot (16^n - 4 \cdot 9^n + 6 \cdot 4^n - 4), \\ C_2^4(2n) &= (-1)^{n+1} \cdot (9^n - 4 \cdot 4^n + 7), \\ C_0^4(2n) &= (-1)^n 3 \cdot 4^{-1} \cdot (4^n - 4). \end{aligned}$$

The result of the summation over the terms in these columns is expressed in Eq. (11) as a function of $\varphi(x)$, again. The graph of $\varphi(x)$ can be seen in Fig. 2.

The mixed terms in the expansion which depend on both η and κ are also collected as increasing power of η . The $(\eta \cdot \kappa)$ type terms originate from the second column, where the numerator can be expressed as

$$\sum_{k=1}^{q-1} \binom{q}{k} \cdot (\partial^k N) \cdot (\partial^{q-k} N). \quad (10)$$

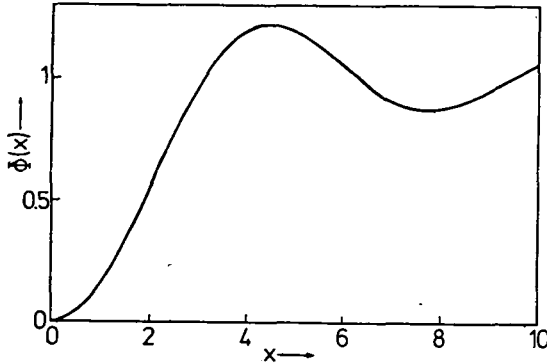


Fig. 2. The function $\varphi(x)$ for the estimation of the error according to Eq. (12)

The index q refers to the row of the table, again. Since only the terms of the first derivative of $N(\xi)$ appear in the sum the summation can readily be performed. The terms multiplied by $\eta^2 \kappa$ originate from the third row. The previously calculated values of $C_p^r(q)$ and $S_p^r(q)$ were utilized for facilitation of the collection. Finally, the correction function defined by Eq. (6) can be written as:

$$\begin{aligned} K(n_2, \kappa, n_3, \varepsilon) = & \eta \varphi(\beta) \cdot \cos \alpha^* + \eta^2 \{ \varphi(\beta) + [\varphi(\beta) + 0.5 \cdot \varphi(2\beta)] \cdot \cos 2\alpha^* \} + \\ & + \eta^3 \{ [3\varphi(\beta) - 0.75\varphi(2\beta)] \cos \alpha^* + [0.75\varphi(\beta) - 0.75\varphi(2\beta) + 0.25\varphi(3\beta)] \cos 3\alpha^* \} + \\ & + \eta^4 \{ 3\varphi(\beta) - 0.75\varphi(2\beta) \} + 0.5 [7\varphi(\beta) - 4\varphi(2\beta) + \varphi(3\beta)] \cdot \cos 2\alpha^* + \\ & + 0.125 [4\varphi(\beta) - 6\varphi(2\beta) + 4\varphi(3\beta) - 4\varphi(4\beta)] \cdot \cos 4\alpha^* \} + \\ & + 2\eta \kappa N^{-1} [\varphi(\beta) + \cos \beta - 1] \cdot (Q_1 e^{\alpha_0 \kappa} - Q_2 e^{-\alpha_0 \kappa}) \cdot \sin \alpha^* - \\ & + 0.75 \eta^2 \kappa N^{-1} [4\varphi(\beta) + 4 \cos \beta - 3 - \cos 2\beta - \varphi(2\beta)] \cdot (Q_1 e^{\alpha_0 \kappa} - Q_2 e^{-\alpha_0 \kappa}) \sin 2\alpha^* + \\ & + \kappa^2 \beta^2 N^{-2} [(2Q_1^2 + \kappa^2 \beta^2) e^{2\alpha_0 \kappa} - N Q_1 e^{\alpha_0 \kappa} - 4Q_1 Q_2 + N Q_2 e^{-\alpha_0 \kappa}], \quad (11) \end{aligned}$$

where the abbreviation $\beta = \alpha_0 \varepsilon$ is used. With the assumption that $\max \kappa \cong \eta^2$, as well as Q_2 has the same order as η^2 , the neglected terms in Eq. (11) are in the order of η^5 . For practical calculations many terms of this expression can be neglected depending on the values of n_2, n_3, κ and ε . At the extrema of the transmittance further simplification is possible since $\alpha^* \approx \pi$, and the mixed terms cancel.

It is interesting to note that the first term in the correction function has a simple physical meaning stating that the thickness unevenness should fade the interference pattern. Restricting the approximation only to the first term and writing M instead of η we have:

$$T_{av} = P \cdot \frac{1 + M\varphi(\beta) \cos \alpha^*}{e^{\alpha_0^*} + M \cos \alpha^*}. \quad (12)$$

This approximation shows that the difference between the maxima and the minima of the fraction (12) decreases with increasing β (increasing ε or decreasing wavelength). From Eq. (12) it can be concluded that the difference in transmittance of real and perfect films tends to zero as β^2 , since for small arguments $\varphi(\beta) \approx \beta^2/6$.

The requirement of the layer evenness *i.e.* perfect samples can be quantitated on basis of this simplified approximation (12). The largest deviation from the average thickness must be less than $(\sigma/M)^{1/2} \cdot \lambda/4\pi n$, where σ is the permitted error of transmittance. For a sample of $n_2=2$, $n_3=1,5$ and an expected value of $\sigma \sim 10^{-3}$ we obtain $h < \lambda/200$.

Comparison with computer generated spectra

The validity of the approximation developed here was checked by computer simulation. Transmission spectra of uneven films were calculated by numeric integration of Eq. (3). Typical results are illustrated in Fig. 3. The parameter values

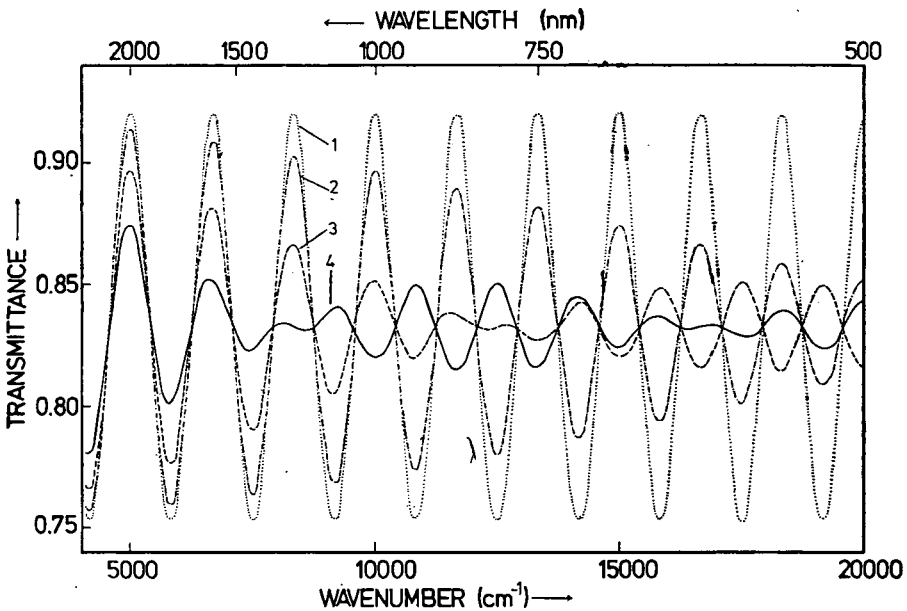


Fig. 3. Computer simulated spectra for films of an average thickness of 1500 nm (see in text). The highest deviation of the thickness from its average value are 0 for curve 1, 50 nm for curve 2, 100 nm for curve 3 and 150 nm for curve 4

$n_2=2$, $n_3=1.5$ and $\kappa=0$, as well as the average layer thickness are the same for each spectrum; the displayed set of curves was generated by varying the layer unevenness parameter ε . The first curve (curve 1 in Fig. 3) displays the transmission pattern of an even film, whenever the other curves are characterized by a thickness deviation of 50nm, 100nm, and 150nm, respectively. Similar spectra were generated for $\kappa=0.01$ and for the wavelength dependence of κ , too. The simulated spectra well agree with the calculated curves using the correction function given in Eq. (11). Using only two terms from Eq. (11) the error was found to be less than $3 \cdot 10^{-3}$ and if the third term is included the error is further reduced below 10^{-4} .

The computer simulated spectra of uneven films were evaluated by the method, described in Ref. [4, 5], which is valid for perfect films only. The obtained values of the refractive index differ considerably from those, used for simulation. The calculated thickness of the film displayed an apparent wavelength dependence. As seen from Eq. (12) the error in thickness and the refractive index increases with decreasing wavelength.

Fig. 3 illustrates an interesting phenomenon, what we call "pattern inversion". At the wavelengths, where the transmittance of the appropriate perfect film reaches its maxima, the real film shows transmittance minima in the short wavelength part of the spectra. In the long wavelength side of the spectra, on the other hand, the position of the maxima coincides. Whenever pattern inversion occurs the calculated interference order should be altered by 1, e.g. it changes from even into odd or vice versa. It is surprising that this phenomenon appears already at relatively small values of ε (~ 0.07).

On the evaluation of the spectra

In the case of the perfect films one can obtain two equations from Eq. (3) with $\cos \alpha^*=1$ and $\cos \alpha^*=-1$, respectively, which are valid for the envelop curves of the extrema of the transmittance. Utilising the extrema condition of the interference, we have three equations for 3 unknown parameters n_2 , κ , d . The problem is over-determined since the thickness of the film can be obtained from each extremum. This condition permits the determination of the fourth unknown parameter ε , in the case of real films. We have found a value of ε which minimizes the apparent wavelength dependence of the thickness.

The determination of the optical constants of real films can be done as follows: with any arbitrarily chosen ε and estimated n_2 the value of the correction function can be obtained in the zeroth order approximation. Now, Eq. (6) yields the approximate transmittance of the corresponding perfect film and the procedure outlined in [1-5] can be used for the determination of the optical constants. The results of the first calculation yield a better approximation of the correction function and we have to iterate until the change of the optical constants remain less than a preset value. The method is self consistent for every ε , but the apparent wavelength dependence of the calculated thickness is a good criteria for choosing the true ε value. After 2 or 3 arbitrarily chosen ε an appropriate value of ε can be found by interpolation.

Concluding remarks

The thickness unevenness of the film has a drastic effect on the interference structure of the transmission spectrum. The derived expression describes well the properties of the model, however the model involves a strong assumption concerning the thickness variation in the measuring area of the sample. Decreasing the diameter of the measuring light beam the conditions of the model are better fulfilled. At the same time the thickness unevenness decreases and the measured transmittance better approaches the spectra of the perfect film and, therefore the successive approximation described above converges more rapidly.

* * *

The author is indebted to prof. I. KETSKEMÉTY for support of this work. He also gratefully acknowledges helpful discussions with I. HEVESI. Thanks are due to L. MICHAILOVITS for evaluation of simulated spectra, to A. SÜLI and T. SZÖRÉNYI for reading the manuscript.

References

- [1] Valeev, A. C.: Optics and Spectrosc. **15**, 269 (1963).
- [2] Manificier, J. C., J. Gasiot, J. P. Fillard: J. Phys. E. **9**, 1002 (1976).
- [3] Goodman, A. M.: Appl. Opt. **17**, 2779 (1978).
- [4] Hevesi, I.: Acta Phys. Hung. **23**, 75 (1967).
- [5] Michailovits, L., I. Hevesi, Liem Phan, Zs. Varga: Thin Solid Films, **102**, 71 (1983).
- [6] Cisneros J. I., G. B. Rego, M. Tomyama, S. Bilac, J. M. Goncalves, A. E. Rodriguez, Z. P. Agürello: Thin Solid Films **100**, 155 (1983).
- [7] Born, M., E. Wolf: Principles of Optics. Pergamon Press, Oxford 1964, §13.4.
- [8] Heavens, O. S.: Optical Properties of Thin Solid Films. Butterworths Scientific Publications, London 1955.
- [9] Mayer, H.: Physik Dünner Schichten, Teil I. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H., Stuttgart 1950.

**ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК НА
ИНТЕРФЕРЕНЦИОННУЮ СТРУКТУРУ ОПТИЧЕСКОГО
ТРАНСМИССИОННОГО СПЕКТРА ТОНКИХ ПЛЕНОК**

М. И. Терек

Получено аналитическое выражение для трансмиссионного спектра тонких пленок с медленно меняющейся толщиной (ТПМТ). Проведено сравнение спектров полученных моделированием на вычислительной машине с использованием аналитической формулы. Выведенное выражение позволяет оценить ошибки от неоднородности толщины пленки. Действие распространено метода на определение оптически хконстант на основе интерференционной структуры спектров на ТПМТ.



ABSORPTION AND FLUORESCENCE SPECTRA OF Y_t -BASE IN BINARY SOLVENTS

By

I. GRZYCZYŃSKI and J. CZAJKO

Institute of Experimental Physics, University of Gdańsk, Gdańsk, Poland

S. PASZYC and B. SKALSKI

Institute of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

(Received Januar 10, 1983)

Shifts of absorption and fluorescence spectra were investigated in dioxane/N,N-dimethylformamide (nonpolar + polar solvent) mixtures. The values of dipole moments were determined in the ground state μ_g , and the lowest excited singlet electronic state μ_e , based on the measurements carried out. Good agreement was found with the dipole moments computed by the INDO/S method.

Introduction

Y_t -base (Fig. 1) is a modified nucleotide occurring in the t -RNA^{Phe} anticodon in the immediate vicinity of adenine. As opposed to other nucleotides (purine and pyrimidine bases), Y_t -base displays fluorescence of a marked quantum yield ($\eta \approx 0.5$) even at room temperature. This enables the Y_t -base to be employed as a natural fluorescence probe for the investigations of interactions and electronic excitation energy transfer in t -RNA. Intermolecular interactions depend strongly on the electric properties of a molecule, first of all on the magnitude and direction of the electric dipole moment. The aim of this paper is to determine dipole moments μ_g and μ_e of Y_t -base in the ground state (very low solubility of Y_t -base makes the dielectric measurements impossible) and in the fluorescent excited state S_1 , respectively, by means of a spectroscopic method.

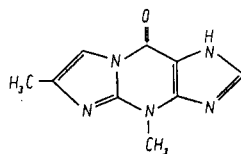


Fig. 1. Y_t -base

Experimental

The Y_t -base was synthesized by direct condensation of 3-methylaquamin with brom-acetone following the method of KASAI ET AL. [1]. Twofold recrystallization from water or methanol yielded a chromatographically pure product.

Absorption spectra were measured on a Beckman Model 25 spectrophotometer. The arrangement for the fluorescence measurements had been described in a previous paper [2]. The solvents used were of a spectroscopical grade.

Results and discussion

The use of mixtures as solvents (polar + nonpolar) when investigating absorption and fluorescence offers the possibility of determining electric dipole moments in the ground and singlet excited states, respectively [3]. The shift of the absorption (fluorescence) spectrum is, among other things, a function of the dipole moment in the ground (excited) electronic state. The relation between the relative band shift and parameters characterizing the solute molecule and the solvent can be written as:

$$\ln \left(\frac{1}{\Delta \nu_{a,f}^{\text{rel}}} - 1 \right) = \ln \left(\frac{1}{x} - 1 \right) - \frac{\mu^2}{a^3} \left(\frac{C_{\text{II}} - C_{\text{I}}}{kT} \right) + \frac{\langle \mu_s^{\text{II}} \rangle^2}{a_s^3} \cdot \frac{C_{\text{II}}}{kT} - \frac{\langle \mu_s^{\text{I}} \rangle^2}{a_s^3} \cdot \frac{C_{\text{I}}}{kT} \quad (1)$$

where:

$$\Delta \nu_{a,f}^{\text{rel}} = \frac{\bar{\nu}_{a,f}^{\text{I}} - \bar{\nu}_{a,f}^{\text{II}}}{\bar{\nu}_{a,f}^{\text{I}} - \bar{\nu}_{a,f}^{\text{II}}}$$

x — is the mole fraction of the polar solvent,

μ — is the dipole moment of the solute molecule

(μ_g — stands for absorption, μ_e — for fluorescence)

a — is the Onsager radius

$$C_{\text{I,II}} = \frac{\epsilon_{\text{II,I}} - 1}{\epsilon_{\text{II,I}} + 2}$$

$\langle \mu_s^{\text{I,II}} \rangle$ — is the mean value of the dipole moment of the polar (II) and nonpolar (I) solvents in a solvation shell,

a_s — is the Onsager radius of the solvent molecules.

Polar and nonpolar solvents should be selected so that the refractive indices be similar, their Onsager radii not differing markedly. A system of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and dioxane (D), $n_{\text{I}} \approx n_{\text{II}}$ and $a_s^{\text{I}} \approx a_s^{\text{II}} \approx 3.4 \text{ \AA}$ is suitable. Fig. 2 shows the absorption and fluorescence spectra of Y_t -base in DMF and D. The fluorescence spectrum has been found to display bathochromic shift with increasing solvent polarity, whereas the absorption spectrum is shifted in an opposite direction (hypsochromic effect). Such behaviour is characteristic of a case when the directions of the

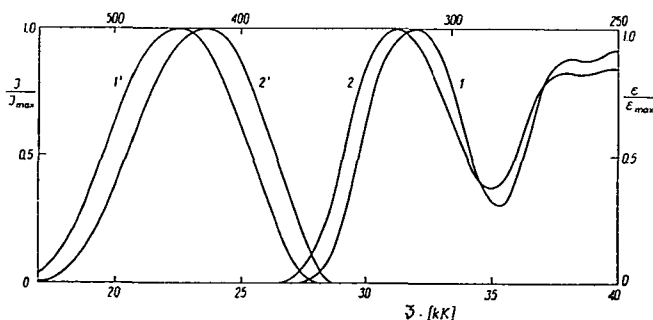


Fig. 2. Absorption and fluorescence spectra of Y_t -base:
1 and 1' — absorption and fluorescence in DMF,
2 and 2' — absorption and fluorescence in D

dipole moments in the ground and excited states are opposite, according to the theory of the effect of the solvent on the spectra of dissolved molecules [4]. Quantummechanical INDO/S computations for Y_t -base yield an angle 168° between μ_g and μ_e [5]. The magnitudes of absorption and fluorescence shifts are presented in Fig. 3. As can be seen, about 80% of the shift occurs even if the polar solvent content in the solution is not higher then 20%. Plots of relation (1) are shown in Fig. 4. The values of μ_g and μ_e are given in tabulated form.

Table I

Substance	$a[\text{\AA}][S]$	$\mu_g[\text{D}]$	$\mu_e[\text{D}]$	INDO/S computations		
				$\mu_g[\text{D}]$	$\mu_e[\text{D}]$	$\langle \varphi_{\mu_g, \mu_e} \rangle$
Y_t -base	5.8	3.9	5.8	3.73	5.67	168°

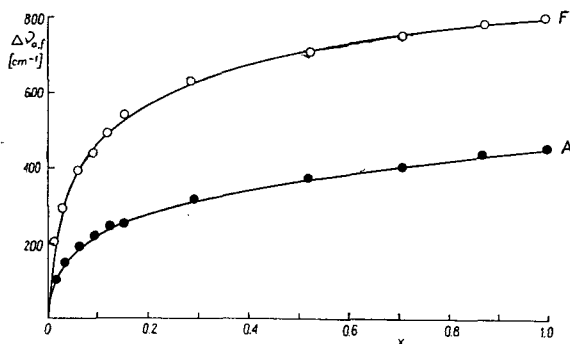


Fig. 3. Absorption and fluorescence shifts

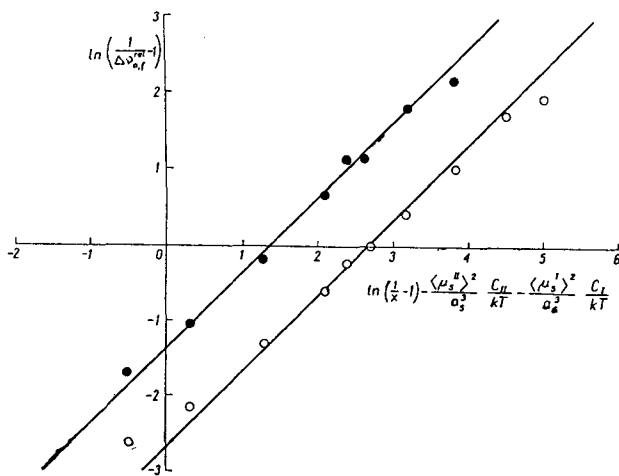


Fig. 4. Plots of relation (1)

Conclusions

- Y_t -base exhibits bathochromic fluorescence shift with simultaneous hypochromic shift of the absorption spectrum, which is due to the antiparallel position of the μ_g and μ_e directions.
- The shift of the absorption and fluorescence spectra is almost complete even if the polar solvent content is slight.
- The values of μ_g and μ_e obtained from the absorption and fluorescence shifts are in good agreement with the theoretical computations.

References

- [1] Kasai, H., M. Goto, S. Takemura, T. Goto, S. Matsuura: *Tetrahedron Lett.*, 2725 (1971).
- [2] Kowski, A., J. Kaminski, E. Kutem: *J. Phys. B. Atom. Molec. Phys.* 4, 409 (1971).
- [3] Gorodyskii, B. A., N. G. Bakshiev: *Opt. Spectr.* 31, 218 (1971).
- [4] Bilot, L., A. Kowski: *Z. Naturforsch.* 17a, 621 (1962).
- [5] Gryczynski, I., C. Jung, A. Kowski, S. Paszyc, S. Skalski: *Z. Naturforsch.* 34a, 172 (1979).

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ Y_t -ОСНОВЫ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

И. Гричиньски, Й. Чайко, С. Пашыц и Б. Скалки

Исследованы сдвиги спектров поглощения и люминесценции в смесях диоксан/диметилформамид (неполярный и полярный растворитель). На основе выполнения измерений определены значения дипольных моментов в основном μ_g и низком возбужденном синглетном электронном состоянии μ_e . Существует хорошее соответствие с величинами дипольных моментов вычисленным методом INDO/S.

NARROW BAND N_2 LASER SYSTEM WITH VARIABLE WAVELENGTH IN THE VICINITY 337.1 NM

By

I. SÁNTA, J. HEBLING and L. KOZMA

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received March 30, 1983)

A nitrogen laser-amplifier arrangement emitting narrow band (0.01—0.02 nm) light pulses with variable wavelengths are described. The divergence of the beam was nearly diffraction limited.

N_2 lasers as high-power ultraviolet light sources have a comprehensive application. But some applications, such as interferometry and DFB dye laser pumping, would be more advantageous a N_2 laser having narrower bandwidth than the present one ($\Delta\lambda \sim 0.1$ nm).

This paper describes an oscillator — amplifier arrangement emitting only narrow band (0.01—0.02 nm) light pulses with variable wavelengths.

Previously, oscillator-amplifier systems were employed to improve the following parameters of the N_2 laser beam: power [1, 2], divergence [1, 3] and stability [4]. As it had been demonstrated [4, 5], it was advantageous to use a transversely excited atmospheric pressure (TEA) nitrogen laser as oscillator, and a transversely excited low pressure (TE) laser tube as amplifier. This system combined the good properties of the two components: short pulse duration (1—1.5 ns), high power (1.5 MW), small instability (2%), low divergence (0.1 mrad \times 0.5 mrad) [6].

Fig. 1. shows our experimental arrangement. In the first case, the divergence of the TEA laser beam was reduced by a quartz lens with a 1 m focal length at a distance of 1 m from the laser mirror. The holographic grating ($d^{-1} = 3050$ lines/mm) worked in nearly auto-collimation arrangement with a grazing incidence ($\Theta = 78^\circ$). The direction of the dispersion was vertical, perpendicular to the plane of electrodes. If the wavelength of two spectrum lines differs from each other by $\Delta\lambda$, the amplifier will amplify only the one, if the following inequality exists:

$$\frac{D}{2l} < \frac{2 \cdot \Delta\lambda}{d \cos \Theta} > \delta,$$

where D (5 mm) is the entrance aperture of the amplifier in the direction of dispersion, l (3.4 m) is the distance between the grating and the amplifier, and δ (0.5 mrad) is the divergence of the TEA laser beam emerging from the lens. In our arrangement, this inequality exists for the wavelength distance (~ 0.03 nm) of the neighbouring

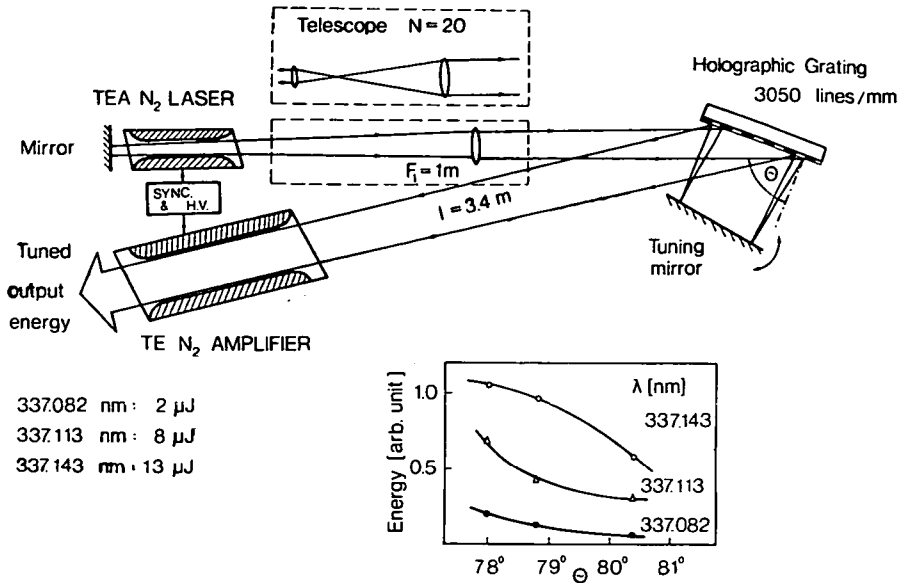


Fig. 1. Experimental arrangement with output energy, using lens (F_1), and output energy dependence on the incidence angle, using telescope (in the inset)

P_i branches. Fig. 2 shows the spectrum of N₂ laser at ~ 1 bar pressure [7] and the spectral bandwidth which was amplified. As only one of the P_1 , P_2 or P_3 branches was amplified the spectral width of the output light was about 0.01 nm. The output energy for the different branches is displayed in Fig. 1.

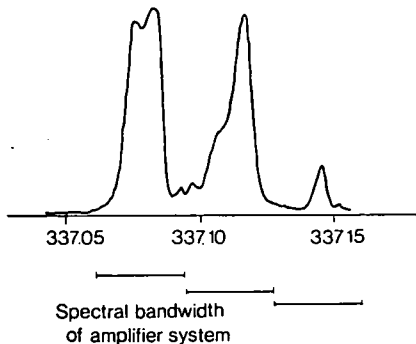


Fig. 2. Nitrogen laser spectrum, and the spectral bandwidth of the amplifier

In the second case, F_1 was replaced by a telescope with a magnification of $N=20$, so the divergence of the output beam was less than 0.1 mrad, nearly diffraction limited. Although the angle of incidence was increased, the fine structure of the branches could not be separated; on the other hand, the energy decreased fast (see the inset of Fig. 1).

In conclusion, the separation and amplification of the main spectral lines of the nitrogen laser was brought about.

The use of the first arrangement was more favourable, because its spectral selectivity was high enough, and gave higher energy than the second one. The increase in output energy is allowed by the use of a second amplifying stage.

References

- [1] Nakamura, S., H. Mara, K. Umezu, H. Takuma: Japan J. Appl. Phys. **15**, 2491 (1976).
- [2] Jitsuno, T.: J. Phys. **D13** 1405 (1980).
- [3] Bergmann, E. E.: Appl. Phys. Lett. **31**, 661 (1977).
- [4] Sánta, I., L. Kozma, S. Szatmári, B. Némét and J. Hebling: 4th Int. Conf. on Lasers and their Applications Leipzig, G.D.R. Oct. 19—23, p. 239 (1981).
- [5] Sánta, I., S. Szatmári, B. Némét, J. Hebling: Opt. Commun. **41** 59 (1982).
- [6] Kozma, L., I. Sánta, S. Szatmári: XI. Natl. Conf. on Coherent and Nonlinear Optics, Yerevan, USSR, Nov. 22—25. p. 53 (1982).
- [7] Knyazev, I. N., V. S. Letokhov, V. G. Moushev: Opt. Commun. **6**, 250 (1972).

УЗКОПОЛОСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СИСТЕМА НА АЗОТЕ С ПЕРЕСТРАИВАЕМОЙ
ДЛИНОЙ ВОЛНЫ

И. Шанта, Й. Хеблинг и Л. Козма

Описана лазерная система генератор-усилитель на молекулярном азоте, излучающая импульсы с узким перестраиваемым по длине волны спектром. Расходимость излучения была практически ограничена дифракционным пределом.



**DETERMINATION OF THE RAMAN SCATTERING CROSS SECTION
OF WATER BY COMPARING IT WITH THE FLUORESCENCE
OF AQUEOUS DYE SOLUTIONS; QUANTITATIVE
DETERMINATION OF "TRACES" BY USING RAMAN
SCATTERING AS AN INTERNAL STANDARD**

By

B. NÉMET, É. VARGA, L. KOZMA and I. SÁNTA
Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received, April 30, 1983)

The spontaneous Stokes—Raman scattering cross section ($\sigma_{R,t}$) of a band of water between 2900—3700 cm^{-1} was obtained as $1.2 \times 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule} \cdot \text{sr}$, when the Raman scattering was compared with the fluorescence cross section ($\sigma_{F1,t}$) of aqueous fluorescein at an excitation of 480 nm, using a pulsed laser spectrofluorimeter. The fluorescence spectra of very small quantities of dansyl tryptophan (15 fmol) are measured and the amounts are calculated from spectral data ($\sigma_{R,t}$; $\sigma_{F1,t}$) as well.

Introduction

It is very important to know exactly the spontaneous Stokes—Raman scattering of solvents (*e.g.* water, ethanol, methanol, benzene *etc.*) both in spectroscopy [1] and since more recent times, for the quantitative determination of the organic traces of very small quantities ($< \text{pmol}$) dissolved in water or alcohols, where the Raman band of solvents is an internal standard [2, 3]. Several absolute and relative methods for measuring the cross section were applied [4—6], chiefly to determine the intensity of the 992 cm^{-1} Raman line in benzene. But the results of the total differential Raman scattering cross section ($\sigma_{R,t}$) showed a considerable difference (*e.g.* for water $\sigma_{R,t} = 0.8 \times 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule} \cdot \text{sr}$ [7], $\sigma_{R,t} = 4.5 \times 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule} \cdot \text{sr}$ [8] at a wavelength of 488 nm in the same plane of polarization for the incident light beam).

In the last few years, the fluorimetric technique made considerable progress *e.g.* the fluorescence spectrum of highly diluted dye solutions ($< 10^{-10} \text{ M}$) [3, 9] can be measured by pulsed laser spectrofluorimeters (PLSF). Since the fluorescence of a dye molecule is twelve orders of magnitude more intensive than the Raman scattering of the solvent molecule, the dye solution — where the ratio of $n_R/n_{F1} \sim 10^{12}$ (n_R , n_{F1} is the number of molecules of the solvent and dye per cm^3) — is an excellent medium for the simultaneous investigation of the two molecular processes.

Since by the PLSF technique the fluorescence spectrum of solvents of $\sim 10^{-10} \text{ M}$ can be measured even in a volume less than 1 μl , it means that the detection limit for quantities of several, suitably fluorescent compounds is less than pg (fmol). This is

an important result for high-performance liquid chromatography (HPLC) and thin-layer chromatography (TLC) detection [10–12].

In the present study, by using an aqueous fluorescein dye solution, the total differential Raman scattering cross section ($\sigma_{R,i}$) of a band of water between 2900–3700 cm^{-1} compared with the fluorescence cross section of fluorescein ($\sigma_{F1,i}$) could be determined. We measured with a relative method the $\sigma_{R,i}$ data of ethanol and methanol, compared them with $\sigma_{R,i}$ of water; we aimed at calculating the concentration of dansyl tryptophan (Dns-Trp) from a single spectrum of Raman scattering and the fluorescence of Dns-Trp in ethanol, and at comparing the result with that obtained from the dilution of a standard solution.

Materials and methods

In order to determine the Raman scattering cross section of water we decided to use fluorescein dye dissolved in water (pH=12). This dye is one of the organic compounds the most frequently investigated with conventional methods as well as by a pulsed laser fluorimeter [9], and this dye is often used in biological investigations for staining [13]. Fluorescein was purified by chromatography, and the solvent was deionized water. The concentration of the aqueous fluorescein was changed from 10^{-4} to 10^{-11} M.

The tryptophan, a good representative of amino acids, was dissolved in a pH = 10 sodium carbonate buffer and was allowed to react with dansylchloride (dissolved in dimethylformamide) for 3 hours, at room temperature, with intensive stirring. The dansyl tryptophan (Dns-Trp) was separated by TLC (Kieselgel G, ethylacetate-acetic acid-methanol 20:1:1): the spot was eluted by spectral grade ethanol [14]. The initial concentration of the eluted Dns-Trp was measured by a spectrophotometric method [15]. Since the maximum absorption of dansyl derivatives is at 335 nm, the excitation by nitrogen laser suits it well.

The term "detection limit" has the following meaning as used by us: the ratio of SIGNAL to BACKGROUND (or BLANK) (*i.e.* the fluorescence of the solvent over the spectral range to be examined, where the SIGNAL is exhibited) is higher than 2, and the SIGNAL to instrumental NOISE ratio is higher than 10.

The main parts of the pulsed laser spectrofluorimeter are shown in Fig. 1.

The dye laser (DL) pumped by an atmospheric pressure nitrogen laser (TEA NL) contained a 7-diethylamino-4-methyl-coumarin dye. The pulse generator of NL triggers the discharge of NL, makes the stepping motor of the monochromator (M) step through the delaying pulse generator (D) and opens an electric gate (100–500 ns). The multichannel analyzer (MA) (NTA 1024) integrates the photocurrent of the photomultiplier (Ph) (FEU-100) after an amplitude/digital conversion. This complete apparatus is programmed to measure many times the total spectrum (340 nm–640 nm). The position of the sample holder to the incident, polarized dye laser beam is the same as it is in other experiments [7, 8]. It is needed for comparing results.

The pulse energy of the TEA N_2 laser and the dye laser at 480 nm was 75 μJ and 5 μJ , respectively. We chose lenses for L_1 , in order that the area of the focused beam in the sample be about 1 nm^2 . The duration of pulses was ~ 1 ns, thus the power density in the sample was 7.5 MW/cm^2 and 0.5 MW/cm^2 with 337 nm and 480 nm, respectively. The saturation photon irradiance (Φ_s) could be calculated by

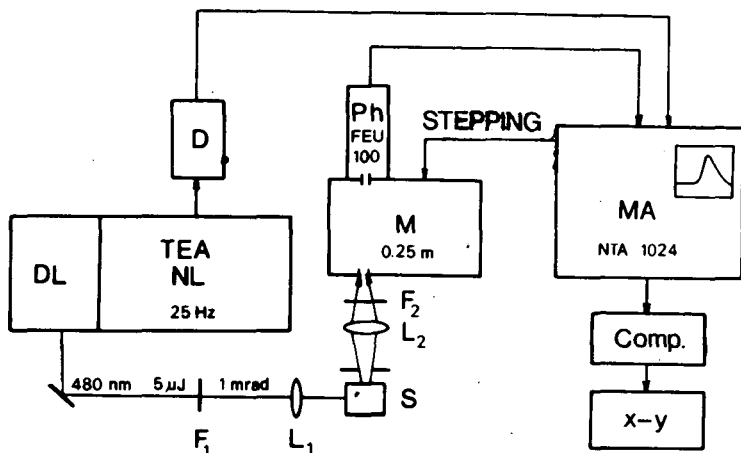


Fig. 1. Block scheme of the pulsed laser spectrofluorimeter. TEA NL — atmospheric pressure nitrogen laser, DL — dye laser, D — delaying pulsed generator, S — sample holder, M — monochromator, Ph — photomultiplier, MA — multichannel analyzer, Comp. — computer, x-y — x-y plotter

Eq. (1):

$$\Phi_s = \frac{1}{\sigma_a} \cdot \frac{1}{\tau}. \quad (1)$$

The former power densities at given wavelengths were about Φ_s , and this was the optimum pulse excitation.

The spectra were recorded after computer correction (comp.) with a transmission function of the monochromator and the photomultiplier on the x-y plotter (x-y).

Results

1. *Determination of $\sigma_{R,t}$ of water by comparing the Raman scattering with the fluorescence* Fig. 2 shows the total fluorescence intensity ($\lg I$) as a function of the concentration of aqueous fluorescein ($\lg c$). The linear connection through five orders of magnitude of c showsh the exact dilution of solutions.

In Fig. 3 the dashed line is the corrected total spectrum of the aqueous fluorescein of 10^{-10} M ($\lambda_e=480$ nm). The dashed-dotted line is the blank spectrum of the water used. In this case we can see the Raman band of the water of $2900-3700$ cm^{-1} , between 560 nm and 580 nm. The continuous line is the fluorescence spectrum of fluorescein, the distribution of which was the same as that of measured at concentrations from 10^{-6} to 10^{-10} M, and these were also identical with the spectrum measured by another conventional spectrofluorimeter at 10^{-5} M.

Having measured the total spectrum at a concentration of 10^{-10} M, we obtained a quantum spectrum, proportional to the photon numbers obtained from fluores-

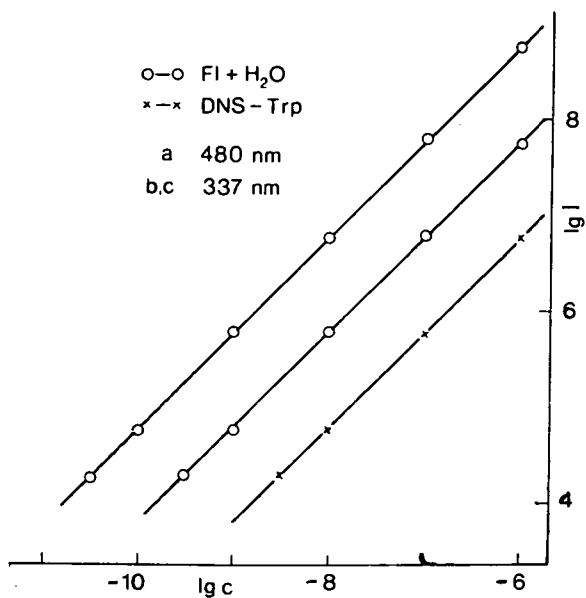


Fig. 2. The total fluorescence intensity ($\lg I$) as a function of the concentration ($\lg c$) of aqueous fluorescein (a) ($\lambda_e = 480$ nm), (b) ($\lambda_e = 337$ nm) and dansyl tryptophan (c) ($\lambda_e = 337$ nm)

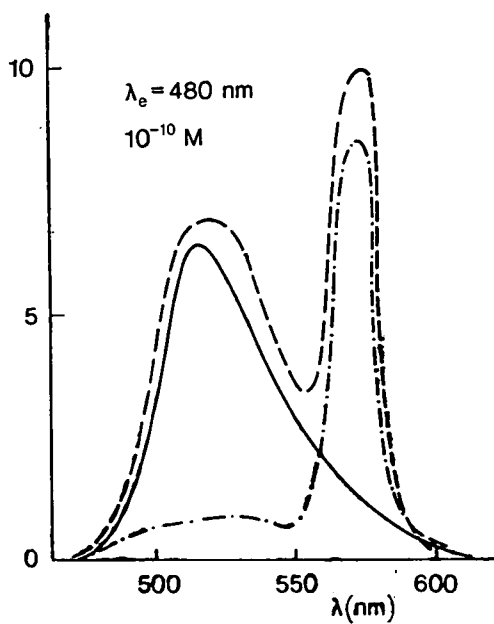


Fig. 3. Fluorescence and Raman spectrum of the aqueous fluorescein at a concentration of 10^{-10} M (dashed line), the blank spectrum of the water (dashed-dotted line) and the fluorescence spectrum of fluorescein (continuous line)

cence (N_{f1}) and Raman scattering (N_R) (N_{f1}/N_R equaled the ratio of the areas under the fluorescence and the Raman band), which was proportionate to the following ratio:

$$\frac{N_{f1}}{N_R} = \frac{n_{f1}}{n_{H_2O}} \cdot \frac{\sigma_{f1,t}}{\sigma_{R,t}}; \text{ where } \sigma_{f1,t} = \frac{\sigma_a \cdot \eta}{4\pi}, \quad (2a-b)$$

where σ_a was the absorption cross section at the exciting wavelength (λ_e) and η was the fluorescence quantum yield.

We summarized the experimental and calculated data in Table I. We got for a total differential Raman scattering cross section of the band of water (corresponding to the OH bond of $2900-3700 \text{ cm}^{-1}$) $\sigma_{R,t} = 1.2 \times 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule} \cdot \text{sr}$.

2. *Raman scattering cross section of other solvents.* We can see in Fig. 4 the corrected Raman scattering spectra of water, ethanol and methanol used, when the excitation wavelength was 480 nm. The total differential Raman scattering cross section of bands between $2800-3600 \text{ cm}^{-1}$ were $2.4 \times 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule} \cdot \text{sr}$ and $2.0 \times 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule} \cdot \text{sr}$, respectively. The Raman intensities were evaluated from the integrated areas of the individual Raman bands, recorded on the $x-y$ -plotter.

3. *Quantitative spectroscopic trace analysis applying Raman scattering of solvents as internal standard.* We deluted the aqueous fluorescein and the dansyl tryptophan in ethanol to a concentration of $3 \cdot 10^{-9} \text{ M}$. A number of corrected spectra of these solutions are shown in Fig. 5 ($\lambda_e = 337 \text{ nm}$; 1a, 2a — 10^{-8} M ; 1b, 2b — $3 \cdot 10^{-9} \text{ M}$). The measured and the calculated (by Eq. 1a-b) ratios of the fluorescence and Raman bands (at concentration of 10^{-8} M) are also collected in Table I.

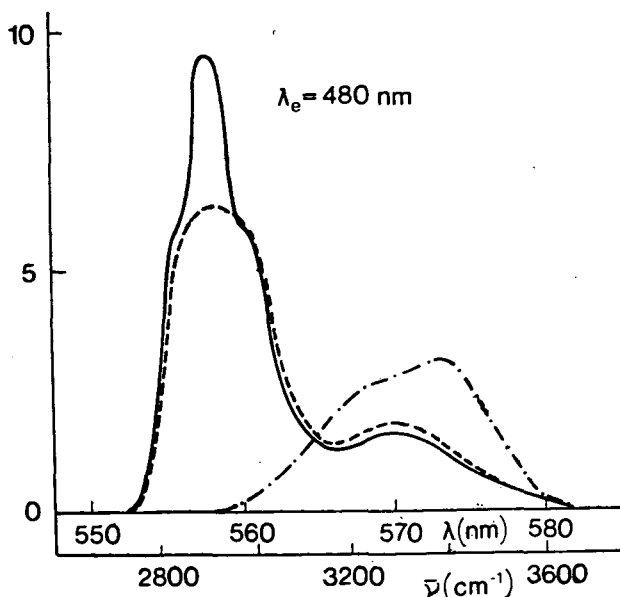


Fig. 4. Raman spectra of water (— · —), ethanol (—) and methanol (exciting wavelength = 480 nm)

Table I

Flourescein 0.01 N NaOH H ₂ O (MW = 332)	$\lambda_c = 480$ nm		$c = 10^{-10}$ M		$V = 10$ μ l		5 μ J/pulse	
	ϵ (l/M cm)	σ_a (cm ² /molecule)	$\sigma_{f1, \epsilon}$ (cm ² /molecule·sr)	η	n_{f1}/n_{H_2O}	N_{f1}/N_R		0.33 pg = 1 fmol
						exp.	cal.	
	6 · 10 ⁴	2.4 · 10 ⁻¹⁶	1.8 · 10 ⁻¹⁷	0.93	1.8 · 10 ⁻¹²	2.5	—	
	$\sigma_{R, \epsilon}$ (cm ² /molecule·sr)			λ_c (nm)				
H ₂ O	1.2 · 10 ⁻²⁰ 4.9 · 10 ⁻²⁰			480 337				
EtOH	2.4 · 10 ⁻²⁰ 9.8 · 10 ⁻²⁰			480 337				
	$\lambda_c = 337$ nm		$c = 10^{-8}$ M		$V = 10$ μ l		75 μ J/pulse	
Flourescein 0.01 N NaOH H ₂ O	4 · 10 ³	1.53 · 10 ⁻¹⁷	1.2 · 10 ⁻¹⁸		1.8 · 10 ⁻¹⁰	5.3	4.4	
Dns—Trp EtOH (MW = 435)	4.3 · 10 ³	1.65 · 10 ⁻¹⁷	0.92 · 10 ⁻¹⁸	0.70 [16]	4.6 · 10 ⁻¹⁰	3	4.3	43.6 pg 100 fmol

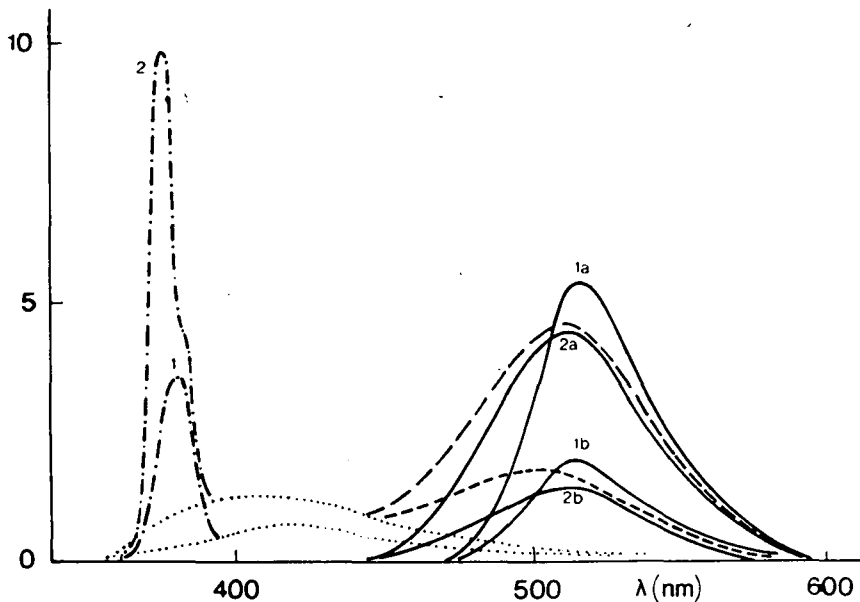


Fig. 5. Total spectra of the aqueous fluorescein (1) and dansyl tryptophan in ethanol (2) at concentrations of 10^{-8} M and $3 \cdot 10^{-9}$ M (a, b), respectively. (..., — fluorescence Raman scattering of solvents, — total fluorescence, — fluorescence of F1 and Dns + Trp).

Conclusions

1. We have described a new spectroscopic (pulsed laser spectrofluorimetric) method for determining the spontaneous Stokes—Raman scattering compared with the fluorescence of the “tracing” dye.
2. We applied this spectroscopic method for the quantitative determination of dissolved “traces” (without calibrating curves) by using data of the Raman scattering cross section of solvents at a low concentration of 10^{-8} — 10^{-10} M, measuring only a single total spectrum.
3. The spectral detection limit in our measurement was $3 \cdot 10^{-11}$ M for fluorescein and $3 \cdot 10^{-9}$ M for Dns-Trp. The excited volume was 10 μ l, so that the mass of fluorescein dye and Dns-Trp was 0.1 pg (0.3 fmol) and 15 pg (30 fmol), respectively and consequently, the number of detected molecules was $2 \cdot 10^7$ and $2 \cdot 10^9$. The total emission spectra can be obtained in a short time (1—2 min).
4. The fact that fluorometric spectral detection of dyes of subfemtogram quantities was achieved can be considered as a good result, but spectrofluorometric detection of dansyl amino acids of fmol has not been reported earlier [17], except for fluorescence derivatization of amino acids by *o*-phthaldialdehyde [18]. This means that this pulsed laser spectrofluorimeter is highly sensitive and may prove a good detector for high performance liquid chromatography (HPLC).

References

- [1] *Weber, A.*: Raman Spectroscopy of Gases and Liquids; Topics in Current Physics **11**, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979).
- [2] *Hoge, F. E., R. N. Swift*: Appl. Opt. **20**, 1191 (1981).
- [3] *Fadeev, V. V., A. M. Chekalyuk, V. V. Chubarov*: Dokl. Akad. Nauk SSSR **262**, 338 (1982).
- [4] *Skinner, J. G., W. G. Nilsen*: J. Opt. Soc. Am. **58**, 113 (1968).
- [5] *Abe, N., M. Ito*: J. Raman Spectrosc. **7**, 161 (1978).
- [6] *Kato, Y., H. Takuma*: J. Chem. Phys. **54**, 5398 (1971).
- [7] *Romanov, N. P., V. S. Shuklin*: Opt. i spektr. **38**, 1120 (1975).
- [8] *Slusher, R. B., V. E. Derr*: Appl. Opt. **14**, 2116 (1975).
- [9] *Imasaka, T., H. Kadone, T. Ogawa, N. Ishibashi*: Anal. Chem. **49**, 567 (1977);
N. Ishibashi, T. Ogawa, T. Imasaka, M. Kunitake: Anal. Chem. **51**, 2096 (1979).
Imasaka, T., Y. Kawabata, N. Ishibashi: Rev. Sci. Instrum. **52**, 1473 (1981).
- [10] *Yeung, E. S., M. S. Sepaniak*: Anal. Chem. **52**, 1465A (1980).
- [11] *Hirschy, L., B. Smith, E. Voigtman, J. D. Winefordner*: Anal. Chem. **54**, 2387 (1982).
- [12] *Bicking, M. K. L., R. N. Kniseley, H. J. Svec*: Anal. Chem. **55**, 200 (1983).
- [13] *Curry, R. E., H. Heitzman, D. H. Riege, R. V. Sweet, M. G. Simonsen*: Clin. Chem. **25**, 1591 (1979).
- [14] *Neuhoff, V. ed.*: "Micromethods in Molecular Biology", Mol. Biol. Biochem. and Biophys. **14**, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1973).
- [15] *Weber, G.*: Biochem. J. **51**, 155 (1952).
- [16] *Gray, W. R.*: Methods in Enzymology, vol. XI. 139 (1967).
- [17] *Kaneda, N., M. Sato, K. Yagi*: Anal. Biochem. **127**, 49 (1982).
- [18] *Lindroth, P., K. Mopper*: Anal. Chem. **51**, 1667 (1979).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ (КР) ВОДЫ ПРИ ЕГО СРАВНЕНИИ С ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ; КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
«СЛЕДОВ ВЕЩЕСТВА» ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СИГНАЛА КР В КАЧЕСТВЕ
ВНУТРЕННЕГО РЕПЕРА

Б. Немет, Е. Варга, Л. Козма и И. Шанта

При возбуждении излучением с длиной волны 480 нм в импульсном лазерном спектрофлуориметре получена величина $1,2 \cdot 10^{-29} \text{ см}^2/\text{мол}$. ср для сечения спонтанного стокового КР $\sigma_{R,\lambda}$ полосы воды ($2900\text{—}3700 \text{ см}^{-1}$) путем сравнения КР с поперечным сечением флуоресценции $\sigma_{F1,\lambda}$ водного флуоресцина. Измерены спектры флуоресценции очень малых количеств (~ 15 фмол) dansyl-трифторпан-а а также вычислены их величины по спектральным данным $\sigma_{R,\lambda}$ и $\sigma_{F1,\lambda}$.



TRANSFORMATION OF Ni[HSAL-N-ALKYL]₂* COMPLEXES IN THE PRESENCE OF AMMONIUM SALTS (Short Communication)

By

J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 12th January, 1983)

The kinetics of the transformation Ni[HSAL-N-alkyl]₂ → Ni[HSAL-NH]₂ in the presence of an ammonium salt was studied, and the factors influencing the reaction rate were investigated in detail.

The kinetics of formation of Schiff base chelates from Ni[HSAL]₂ and primary amines [1] and the kinetics of the amine-exchange reactions of metal chelates [2–4] have been reported in numerous papers. We earlier [5] demonstrated that the Ni[HSAL-N-alkyl]₂ complexes (alkyl = n-butyl, hexyl, dodecyl) undergo transformation in alcoholic or acetonic solution in the presence of water and ammonium salts (NH₄X, X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, SCN⁻, SO₄²⁻). As the end-product of the reaction, Ni[HSAL-NH]₂ may be isolated as well-defined crystals; these results were supported by spectrophotometric and polarographic measurements. It was found that the reaction takes place between the N-alkyl derivatives and NH₄-salts, but no change could be observed for the N-phenyl derivatives or with other salts (e.g. KCl, NaCl, LiI, tetraalkyl-ammonium halides). The transformation can readily be followed spectrophotometrically, for the colour of the solution changes during the processes from deep-green to red-brown; the intensity of the band of the N-alkyl derivative decreases and simultaneously the characteristic band of the imine chelate (see e.g. Fig. 1) gradually develops.

This paper reports new results on the reaction of Ni[HSAL-N-alkyl]₂ complexes (alkyl = C₂–C₇) in NH₄NO₃/acetone/water systems. The complexes

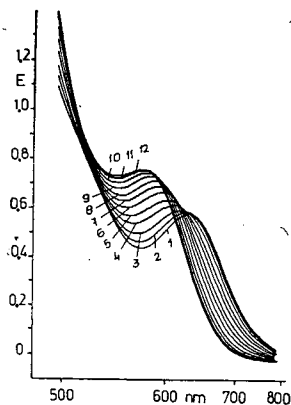


Fig. 1. Change of spectrum of the Ni[HSAL-N-*n*-C₄H₉]₂ + NH₄NO₃ system with time in acetone at 298 K. [chelate] = 0.01, [salt] = 0.06 mol/dm³; d = 0.1 cm. t = 1: 0; 2: 4; 3: 10; 4: 20; 5: 30; 6: 4; 5; 7: 60; 8: 80; 9: 110; 10: 150; 11: 200; 12: 260 min.

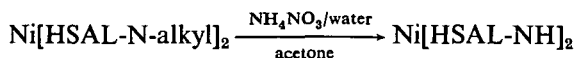
* HSAL = salicylaldehyde anion.

Table I
Values of first-order rate constants for reactions of Ni[HSAL-N-alkyl]₂ complexes with NH₄NO₃ in acetone at 298 K

Alkyl=	[Chelate]. 10 ⁻²	[Salt]. 10 ⁻²	[Water]. 10 ⁻²	k · 10 ⁻² (min ⁻¹)
ethyl	1	6	1	7.67
<i>n</i> -propyl	1	6	1	4.73
<i>i</i> -propyl	1	6	1	3.43
<i>n</i> -butyl	1	4	1	2.69
	1	6	1	4.30
	1	6	2.7	4.40
	1	6	3.3	4.66
	1	6	4.0	4.84
	1	6	5.3	5.75
	1	6	6.7	6.37
	1	8.4	1	6.48
	1.5	4	1	2.38
	1.5	6	1	4.08
	1.5	8.4	1	6.10
	2	4	1	2.02
	2	6	1	3.74
	2	8.4	1	5.66
	2.5	4	1	1.56
	2.5	6	1	3.48
	2.5	8.4	1	5.22
<i>i</i> -butyl	1	6	1	4.55
<i>n</i> -amyl	1.5	4	1	3.35
<i>i</i> -amyl	1	6	1	5.63
<i>n</i> -hexyl	1	6	1	4.26
<i>n</i> -heptyl	1	6	1	3.69

studied were prepared as reported in the literature [e.g. 6]. The NH₄NO₃ was Merck p.a., while the solvents were of the spectroscopic grade of purity. Separate solutions of the complexes and the salt were prepared in acetone**. After mixing of appropriate amounts of the solutions, the kinetics was followed *via* the absorption changes in the visible, between 340 and 700 nm. Kinetic calculations were performed at the wavelength showing the largest absorption variation between the starting and the final spectra. The final spectrum was always identical with that of Ni[HSAL-NH]₂. The first-order rate constants *k* (min⁻¹) determined under various conditions are reported in Table I.

It is well known that the solutions of these alkyl derivatives show no change on standing or in the presence of water or different salts. However, ammonium salts have a considerable effect on the parent N-alkyl compounds; the following reaction takes place:



From a study of the rate constants in Table I the following conclusions may be drawn.

** The acetic solution of NH₄NO₃ contains a known amount of water.

1. The rate constant varies with the length of the N-*n*-alkyl chain. This change is similar to that observed between the equilibrium constant of the dia/para equilibrium in the CHCl₃/pyridine system and the number of carbon atoms in the *n*-alkyl chain [7].

2. If [chelate]=[salt], the reactions are very slow. If [chelate]=const. or [salt]=const., the rate constant increases ($\tan \alpha \approx 0.9$) or decreases ($\tan \alpha \approx -0.6$) linearly, respectively, with the increase in concentration of the reaction partner.

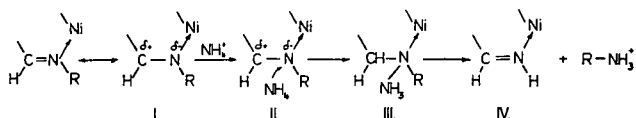
3. The rate of the reaction depends strongly on the water concentration; the plot of *k* against the water concentration is linear ($\tan \alpha \approx 0.5$). In the absence of water, essentially no change can be observed during several days.

4. Ni[HSAL-NH]₂ and the corresponding alkylammonium hydrochloride can be isolated from the solution in every case.

5. The rate constants for the branched alkyl derivatives increase in the sequence $i-C_3H_7 < i-C_4H_9 < i-C_5H_{11}$.

6. No isosbestic point was observed in the region studied, which proves the accumulation of the intermediate III.

We assume that in transformation in question the NH₄⁺ ions play an important role, and we propose the following reaction scheme.



This mechanism involves reactions beginning with electrophilic attack by NH₄⁺ on the azomethine nitrogen (II), leading to the intermediate III. The azomethine linkage is polarized as a result of coordination, and thus the electron-rich nitrogen would be susceptible to attack. It seems that the strength of the Ni—N bond is an important factor. If this bond is particularly strong, the transformation is less likely, and *vice versa*. A proton transfer to the azomethine carbon and subsequent cleavage of R—NH₃⁺ leads to the formation of the imine complex IV.

A detailed discussion of this mechanism will be published in a forthcoming paper.

References

- [1] Rotondo, E., et al.: Inorg. Chim. Acta, **17**, 181 (1976); **26**, 189 (1978).
- [2] Pfeiffer, P., W. Offermann and H. Werner: J. prakt. Chem., **159**, 313 (1941).
- [3] Verter, H. S., A. E. Frost: J. Amer. Chem. Soc., **82**, 85 (1960).
- [4] Martin, D. F.: in Reactions of Coord. Ligands., Adv. in Chem., Ser. 37., Washington, 1963., p. 192.
- [5] Kiss, L., J. Császár: Magyar Kémiai Folyóirat, **77**, 559 (1971).
- [6] Pfeiffer, P. et al.: Annalen, **503**, 84 (1933).
- [7] Császár, J.: unpublished results.

ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ТИПА Ni[HSal-N-alkyl]₂ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ АММОНИЯ (Краткое сообщение)

Й. Часар

На основании изучения превращений комплексов типа Ni[HSal-N-alkyl]₂ в присутствии солей аммония предложена простая схема механизма происходящих явлений.



SPECTRA AND MOLECULAR CONFORMATIONS OF AROMATIC SCHIFF BASES

By

J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 12th January, 1983)

The torsion angles θ_N of the aniline ring in benzylideneaniline and oxybenzylideneaniline Schiff bases were calculated and discussed in connection with the molecular conformation.

The u.v. spectrum of benzylideneaniline differs markedly from those of stilbene and *trans*-azobenzene [1], although the azomethine and vinyl groups are isoelectronic [e.g. 2—4]. Stilbene has an intense band at 295 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$; $\epsilon = 24\,000$) and a less intense band at 229 nm ($\epsilon = 21\,300$), while the spectrum of benzylideneaniline exhibits a shoulder at 315 nm ($\epsilon = 8800$) and a maximum at 262 nm ($\epsilon = 21\,300$) [5]. The intensity of the first absorption band of benzylideneaniline is considerably lower than that of stilbene; this difference must be due to the different electronic structures and molecular conformations (see Fig. 1.).

BROCKLEHURST [6] suggested that the 315 nm band of benzylideneaniline corresponds to the intense band at 295 nm of stilbene, and that the decrease in the intensity is due to the non-coplanarity of the molecule. If the molecule is planar, its π system would extend over both phenyl rings and the azomethine group, and the spectrum would be expected to be similar to that of stilbene. However, if the molecule is non-coplanar, the spectrum should be more or less a superposition of the spectra of the two weakly interacting moieties of the molecule. ISMAILSKII and SMIRNOV [7] postulated that the nitrogen lone pair can conjugate with the N—Ph ring. This implies a non-coplanar molecular structure, since the N—Ph ring can only conjugate with the nitrogen lone pair if it is rotated out of the plane of the conjugate system consisting of the C—Ph and the azomethine groups. The non-planar structure is energetically less favourable than the planar configuration; in the

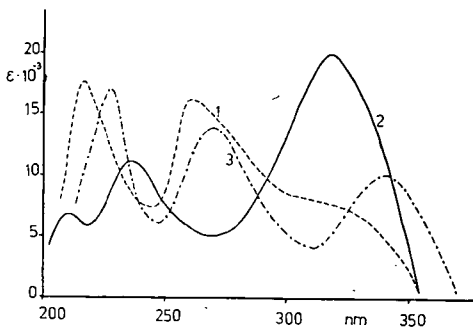
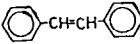
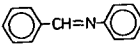
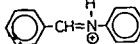
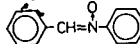


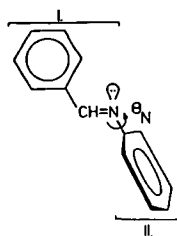
Fig. 1. Spectra of methanolic solutions of benzylideneaniline (1), benzylideneaniline nitrone (2) and 2-OH-benzylideneaniline (3)

latter the π conjugation extends over the whole molecule. On the basis of theoretical calculations, SMITH [8] has shown that an increase in the steric requirement for planarity of the base results in a marked decrease in the extinction of the 315 nm band, with a corresponding increase in the intensity of the 262 nm band. If the nitrogen lone pair is localized by protonation or by nitrone formation, a planar structure is energetically favoured for the benzylidene-aniline molecule, since the nitrogen lone pair is not available for conjugation with the N—Ph ring; the spectrum is expected to be similar to that of stilbene (Table I). The conjugation increases the N—Ar bond order, as indicated by a shift of the infrared absorption band to higher frequency [9].

Table I
Long-wave band data on stilbene and benzylideneanilines

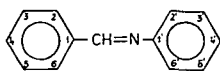
Compound	nm	ϵ	Lit.
	295 298	24 000 27 500	[5] [6]
	315 310	8 800 8 200	[5] [6]
	335 335	24 000 19 500	[5] [6]
	322 316	19 900 20 000	[15] [6]

In benzylideneanilines, benzaldehyde type (I) and aniline type (II) molecular halves are distinguishable. EBARA ET AL. [10] assumed that the absorption bands at 262 and 315 nm are due to I and II, respectively (Structure 1). It was found that sub-



stitution on II had little effect on the 262 nm band, whereas marked shifts were experienced in the 315 nm band. EL-BAYOUMI ET AL. [5] assigned the bands of benzylideneanilines as follows. The ~ 310 nm band is sensitive to N—Ph substitution and corresponds to a transition to a benzene ${}^1B_{2u}$ state in the aniline part. The 262 nm band is interpreted as a transition to a CT state, in which the azomethine group acts as an electron acceptor and the aldehyde ring as an electron donor. The 238 nm band corresponds to the CT band of the aniline part. The 218 nm band is sensitive to C—Ph substitution and is assigned as a perturbed ${}^1B_{1u}$ band of the benzal part.

The effect of twisting of the aniline ring of benzylideneaniline and of similar molecules (Structure 2) is to decrease the resonance throughout the length of the



molecule, but at the same time it increases the interaction of one of the nitrogen lone pairs with the twisted phenyl ring. Thus, for benzylideneaniline the decrease in the resonance integral of the C—N π -bond as a result of the twist will be compensated for to some extent by an increase in the resonance integral as a result of conjugation of the nitrogen lone pair with the N—Ph ring. The resonance integral of a bond may be taken as proportional to the cosine of the angle of twist, θ_N [11]. The value of this twist angle, θ_N , can be estimated from the approximate formula [12] $\cos^2 \theta_N = \epsilon_x / \epsilon_0$, where ϵ_x and ϵ_0 are the molar extinctions of the compounds with non-planar and planar structure, respectively.

Similar phenomena can be found for the oxybenzylideneanilines, too; the aniline part in these molecules is rotated out of the plane of the molecule.

The nitrones are suitable reference structures. In these molecules the N-electrons are occupied in the bond with oxygen, which excludes the effect of competitive conjugation and results in almost complete planarity [13]. KRASZOVICKIJ ET AL. [14] have proposed reference molecules in which the aniline ring is perpendicular to the plane of the molecule.

The θ_N values published in this work were calculated on the basis of extinctions measured in apolar solvents (benzene, cyclohexane, n-heptane). The reference benzylideneaniline nitron has a band at 316 nm, with $\epsilon = 19\,900$. MINKIN ET AL. [15] have prepared and measured the extinctions of the corresponding nitrones of all the Schiff bases studied, and with these ϵ -values have calculated the twist angles. We have used only benzylideneaniline nitron as reference molecule for all the compounds studied, hoping to obtain better information about the substitution effects, too.

In Table II are summarized the spectral data and the calculated angles for several benzylideneaniline derivatives. It is an observation of importance that the reflectance spectra are similar to the solution spectra, so it seems that the stable configurations of the molecules do not change upon dissolution. X-ray analysis [16] indicates that the angle of twist is near 55.2° for benzylideneaniline. By means of photoelectron spectroscopy, BALLY ET AL. [17] estimate $\theta_N = 36^\circ$, and by means of gas-phase electron diffraction TRAUETBURG ET AL. [18] have determined $\theta_N = 52^\circ$. AKABA ET AL. [19] estimate a solution-phase $\theta_N = 30\text{--}35^\circ$ and a gas-phase $\theta_N = 48\text{--}55^\circ$. Our calculated $\theta_N = 54^\circ$ for the parent benzylideneaniline is in good agreement with the literature data [14, 16, 18]. Considerable changes can be observed for the substituted aniline derivatives. From Table II it can be seen that the twist angles are increased for the 2'- and 2', 6'- dimethyl substituents: $\theta_N = 62^\circ$ and 73° , respectively. However, in the case of the 3', 3', 5'- or 4'-methyl derivatives, no significant differences can be observed. A Schiff base with an electron-donating or electron-withdrawing group in the 4' position should absorb bathochromically or hypsochromically, respectively, relative to the isomeric Schiff base with the same group in the 4 position of the aldehyde ring. Independently of the character of the 4'-X substituents, the θ_N values show only small changes and no correlation can

Table II
Spectral data and twist angles for benzylideneanilines

X	Y	nm	ϵ	θ_N	Lit.
H	H	314	6 740 ⁸	54	55 ¹⁵
H	2'-F	314	6 480	55	
H	2'-CH ₃	325	4 230 ⁸	63	64 ¹⁵
H	3'-CH ₃	319	6 150 ⁸	56	56 ¹⁵
H	4'-F	313	8 470	49	
H	4'-Cl	317	5 410	59	55 ¹⁵
H	4'-Br	317	8 110	50	
H	4'-OH	284	11 510	40	
H	4'-CH ₃	321	8 070	50	52 ¹⁵
H	4'-OCH ₃	287	9 330	47	
H	3', 5'-(CH ₃) ₂	320	7 200 ⁸	53	
H	3', 6'-(CH ₃) ₂	331	1 740 ⁸	73	
H	2', 4'-Cl ₂	321	7 300	53	
H	2', 6'-Cl ₂	321	2 720	68	
4-CH ₃	H	319	8 100 ⁸	50	
2,4,6-(CH ₃) ₃	H	326	6 300 ⁸	56	
2,6-(CH ₃) ₂	H	322	6 450	55	
4-OH	H	315	12 020 ¹⁰	39	
4-OCH ₃	H	315	10 950 ¹⁰	42	
4-Cl	H	318	9 950 ¹⁰	45	

be found between this effect and the θ_N angle. AKABA ET AL. [19] present evidence that the twist angle θ_N is significantly changed by the introduction of a 4'-NO₂ group. Electron-donor and/or electron-acceptor substituents in the aldehyde ring do not have a drastic influence on the θ_N values [15]. According to several authors [19—21], the benzylidene rings are also twisted, but in the opposite sense and by smaller amounts ($\theta_N \approx 8$ —15°).

The spectral data and twist angles of oxybenzylideneanilines are listed in Table III. It is seen that 2-OH-benzylideneaniline has the highest twist angle ($\theta_N = 57^\circ$), in agreement with the literature data ($\theta_N = 55^\circ$) calculated from spectroscopic [22] and X-ray measurements [20]. All the 2-OH-benzylideneaniline derivatives studied have lower angle values, varying in the range 30—50°. No clear-cut correlation can be found between the twist angles and the electron-donor or electron-acceptor properties of the N—Ph substituents. The general tendency is for θ_N to change in the sequence ortho \gg meta $>$ para. Except for 2-OH-benzylideneaniline, our data agree well with the values published by KRASZOVICKIJ ET AL. [14].

A similar tendency may be observed for the 2-OH-3-OCH₃-benzylidene and 4-OH-benzylidene derivatives, while in the case of 4-OH-3-OCH₃-benzylidene derivatives the molecule containing no substituent on the N—Ph ring gives the smallest twist angle, $\theta_N = 37^\circ$.

In any case, our calculated θ_N values differ markedly from the literature data. This is understandable, as other authors have calculated with other reference molecules or used the extinction of alcoholic solutions for their calculations. It is well known that in polar, H-bonding solvents the geometry and electronic structures of Schiff bases change considerably; a tautomeric equilibrium is present. For 2-OH-benzylideneaniline, for example, $\epsilon = 10\,000$ is measured in methanol, leading to a

Table III

Spectral data and twist angles for oxybenzylideneanilines

X	Y	nm	ϵ	θ_N	Lit.
2-OH	H	342	5 750	57	44 ¹⁴ , 55 ²²
2-OH	2'-OH	357	10 715	43	
2-OH	3'-OH	342	11 750	40	43 ¹⁴
2-OH	4'-OH	350	13 800	34	31 ¹⁴
2-OH	2'-OCH ₃	347	11 750	40	
2-OH	3'-OCH ₃	343	9 330	47	43 ¹⁴
2-OH	4'-OCH ₃	351	12 300	38	33 ¹⁴
2-OH	2'-CH ₃	362	10 000	45	
2-OH	3'-CH ₃	342	10 000	45	42 ¹⁴ , 56 ²²
2-OH	4'-CH ₃	345	11 480	41	37 ¹⁴ , 52 ²²
2-OH	2'-F	343	9 120	47	
2-OH	3'-F	344	9 120	47	
2-OH	4'-F	342	10 960	42	
2-OH	2'-Cl	347	10 230	44	
2-OH	3'-Cl	343	10 720	43	46 ¹⁴
2-OH	4'-Cl	345	11 750	40	42 ¹⁴ , 55 ²²
4-OH	H	320	10 000	45	
4-OH	2'-OCH ₃	333	6 920	54	
4-OH	3'-OCH ₃	344	9 330	47	
2-OH-3-OCH ₃	H	318	9 550	46	
2-OH-3-OCH ₃	3'-OCH ₃	323	12 020	39	
2-OH-3-OCH ₃	4'-OCH ₃	338	14 120	33	
3-OCH ₃ -4-OH	H	322	12 600	37	
3-OCH ₃ -4-OH	2'-OCH ₃	322	6 310	56	
3-OCH ₃ -4-OH	3'-OCH ₃	322	8 910	48	
3-OCH ₃ -4-OH	4'-OCH ₃	339	14 120	33	
2-OH-5-CH ₃	H	320	9 120	47	
2-OH-5-CH ₃	4'-CH ₃	323	12 590	37	
2-OH-5-CH ₃	2'-Cl	329	8 710	49	
2-OH-5-CH ₃	3'-Cl	322	8 910	48	

calculated $\theta_N=45^\circ$, in contrast to the $\theta_N=57^\circ$ obtained from the extinction of the benzene solution. The enol imine/keto amine equilibrium in alcoholic solution and the partial quinoidal rearrangement of the molecules influence the bond orders and bond distances, and at same time decrease the possibility of $n\pi$ -conjugation.

In the case of multiple substitution, no appreciable change in θ_N can be observed; *e.g.* for 2-OH-3-OCH₃-benzylidene-3', 4'-dimethoxyaniline, 3-OCH₃-4-OH-benzylidene-3', 4'-dimethoxyaniline and 2-OH-benzylidene-3', 4'-dimethoxyaniline, $\theta_N=35^\circ$, 33° and 35° , respectively.

It is important to note that the twist angles θ_N calculated in this way give the degree of torsion of the N—Ph ring only approximately. The observed decrease in the extinction is not only due to the non-coplanarity of the N—Ph ring; the inductive and mesomeric effects of the substituents also play an important role. To distinguish these effects on the basis of spectroscopic investigations alone is not possible.

References

- [1] *Wiegand, C., E. Merkel*: *Annalen*, **550**, 175 (1942).
- [2] *Coulson, C. A., J. Jacobs*: *J. Chem. Soc.*, 1983 (1949).
- [3] *Birnbaum, P. P., J. H. Linford and D. G. W. Style*: *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 735 (1953).
- [4] *Bán, M. I.*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **3**, 49 (1957).
- [5] *El-Bayoumi, M. A., M. El-Aasser and F. A. Halim*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 586 (1971).
- [6] *Brocklehurst, P.*: *Tetrahedron*, **18**, 299 (1962).
- [7] *Ismailskii, V. A., E. A. Smirnov*: *J. Gen. Chem. USSR*, **26**, 3389 (1956).
- [8] *Smith, W. F.*: *Tetrahedron*, **19**, 445 (1963).
- [9] *Lewis, J. W., C. Sándorfy*: *Can. J. Chem.*, **60**, 1720 (1982).
- [10] *Ebara, N.*: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 534 (1960); **34**, 1151 (1961).
- [11] *Dewar, M. J. S.*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3345 (1952).
- [12] *Braude, E. A., F. Sondheimer*: *J. Chem. Soc.*, 3754 (1955).
- [13] *Minkin, V. I.*: *Zh. Phys. Khim.*, **41**, 556 (1967).
- [14] *Kraszovickij, B. M., et al.*: *Zh. Obsch. Khim.*, **34**, 3786 (1964).
- [15] *Minkin, V. I.*: *Tetrahedron*, **23**, 3651 (1967).
- [16] *Bürgi, H. B., J. D. Dunitz*: *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1747 (1970).
- [17] *Bally, T., et al.*: *Helv. Chim. Acta*, **59**, 486 (1976).
- [18] *Traetteburg, N., et al.*: *J. Mol. Struct.*, **48**, 395 (1978).
- [19] *Akaba, R., K. Tokumaru and T. Kobayashi*: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 1993, 2001 (1980).
- [20] *Bürgi, H. H., J. D. Dunitz*: *Chem. Comm.*, 472 (1969).
- [21] *Houlden, S. A., I. G. Csizmadia*: *Tetrahedron*, **25**, 1137 (1969).
- [22] *Minkin, V. I., et al.*: *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **149**, 1347 (1963).

КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ И СПЕКТРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ
ОСНОВАНИЙ ШИФФА

Й. Часар

Рассчитаны углы поворота анилиновых колец в основаниях Шиффа бензилиденанилинового и оксibenзилиденанилинового типов и обсуждены возникающие конформации молекул.

SPECTROSCOPIC STUDY OF REDUCTION PRODUCTS OF AROMATIC SCHIFF BASES AND OF THEIR COPPER COMPLEXES

By

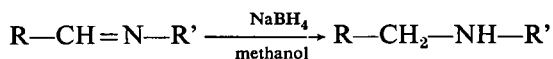
J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

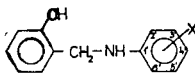
(Received 1st March, 1983)

Secondary amines were prepared by the NaBH_4 reduction of salicylidene-anilines. The u.v. spectra of these amines, their complex-forming properties and the structures of their copper complexes are discussed.

It is well known that the $\text{C}=\text{N}$ bond in all N-aryl-salicylaldimines is readily reduced by hydrogen in the presence of ADAMS's platinum catalyst [1, 2], to yield N-aryl-hydroxybenzylamines. A number of papers also deal with the reduction of Schiff bases with NaBH_4 under different conditions [e.g. 3]. The majority of Schiff bases were reduced in this way in accordance with the following equation:



where $\text{R} = 2$ -hydroxyphenyl and $\text{R}' = 3'$ - or $4'$ -substituted phenyl (Structure 1).



In the present paper we discuss the u.v. spectra of thirteen secondary amines obtained by the NaBH_4 reduction of salicylidene-anilines, and the visible spectra of their copper complexes.

Experimental

The secondary amines were prepared by portionwise addition of solid NaBH_4 (twice the molar amount of Schiff base) to a 5–10% methanolic solution of the corresponding parent base [3]. When the reaction became vigorous, the solution was cooled in ice. The mixture was refluxed for 10–15 min and the secondary amine was liberated by means of the addition of cold distilled water. Generally, no recrystallization was necessary. The yields were in the range 80–85%. The analytical data are listed in Table I. The copper salts were prepared by mixing an aqueous solution of

Table I
The secondary amines and their analytical data

No.	X	M.p.*	C%		H%	
			Calcd.	Found	Calcd.	Found
1	3'-CH ₃	113.5—114.0	78.84	78.78	7.09	7.01
2	4'-CH ₃	118.0—119.0		78.74		6.99
3	4'-C ₂ H ₅	97.8—98.2	79.26	79.19	7.54	7.55
4	3'-OCH ₃	67.0—67.5	73.34	73.27	6.59	6.50
5	4'-OCH ₃	124.0—124.5		73.25		6.51
6	4'-OC ₄ H ₉	92.0—92.5	75.24	75.18	7.86	7.85
7	H	109.0—109.2	78.37	78.33	6.61	6.60
8	2'-Cl	107.5—107.7	66.81	66.75	5.18	5.16
9	4'-Cl	122.0—122.2		66.74		5.09
10	3'-Br	118.0—118.4	55.13	55.09	4.35	4.30
11	4'-Br	127.5—127.7		55.10		4.27
12	3'-I	126.0—126.2	48.02	47.96	3.72	3.70
13	4'-I	129.7—129.8		47.91		3.66

* Uncorrected values.

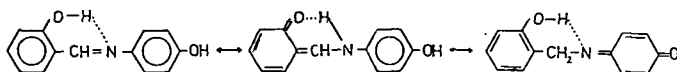
copper acetate monohydrate (0.01 mole) and a methanolic solution of the amine (0.01 mole). The deep-green solution which resulted slowly deposited green crystals on standing at room temperature. The isolated solids were recrystallized from methanol; their compositions were checked by Cu and C analysis (see Table III).

The u.v. and visible spectra were recorded at 298 K in spectroscopically pure solvents on a SPECORD UV-VIS spectrophotometer, using 1.0 and 0.1 cm quartz cells.

Results and Discussion

Rate of reduction. All the reduction processes were accompanied by a yellow → colourless change, which indicates that a reduction was taking place; by this means it was easy to follow the transformation spectrophotometrically. The reaction rate does not vary considerably with the nature of the substituents on the aniline ring; however, in general an electron-releasing group in the *p* position leads to a higher rate than for an electron-attracting group in this position.

The 4'-OH and 2'-OH derivatives show no change upon the addition of NaBH₄. This behaviour may be expected on the basis of tautomerization, which is well known for the salicylaldimines (Structure 2): the quinoid-type structure would be favoured



under the basic conditions of this reduction method. If such tautomerism occurs, the carbon atom of the C=N bond would be involved in a quinoid ring system and attack by NaBH₄ on this bond is highly improbable. If the OH group is located

Table II
U.v. spectral data on amines (nm and log ϵ)

No.	In methanol				In basic media			In acidic media		
1	207 (4.62)	250 (4.05)	~280	~305	210 (4.57)	243 (4.34)	294 (3.85)	203 (4.44)	~210	276 (3.59)
2	203 (4.67)	244 (4.14)	~277	~300	210 (4.51)	243 (4.40)	293 (3.87)	203 (4.41)	~215	278 (3.59)
3	203 (4.86)	246 (4.36)	~280	~310	209 (4.41)	243 (4.31)	294 (3.75)	202 (4.41)	~215	279 (3.56)
4	212 (4.56)	248 (3.98)	281 (3.58)	~300	213 (4.60)	243 (4.31)	293 (3.91)	203 (4.53)	221 (4.28)	277 (3.80)
5	203 (4.22)	241 (4.15)	~276	304 (3.22)	209 (4.28)	241 (4.33)	294 (3.78)	202 (4.40)	224 (4.28)	278 (3.71)
6	202 (4.65)	242 (4.55)	~276	306 (3.29)	209 (4.30)	242 (4.37)	294 (3.82)	202 (4.46)	225 (4.30)	277 (3.71)
7	205 (4.50)	246 (4.16)	276 (3.63)	~310	209 (4.33)	243 (4.33)	294 (3.82)	203 (4.47)	~220	280 (3.52)
8	209 (4.75)	253 (4.26)	~275	302 (3.42)	212 (4.53)	250 (4.27)	294 (3.83)	202 (4.46)	~215	279 (3.52)
9	206 (4.19)	256 (3.98)	—	307 (3.21)	209 (4.34)	252 (4.27)	294 (3.79)	202 (4.41)	218 (4.24)	280 (3.47)
10	212 (4.65)	253 (4.23)	~280	303 (3.36)	213 (4.54)	248 (4.27)	294 (3.86)	203 (4.52)	~220	280 (3.50)
11	205 (4.56)	256 (4.35)	—	307 (3.23)	209 (4.30)	257 (4.24)	293 (3.77)	202 (4.51)	221 (4.24)	279 (3.54)
12	220 (4.66)	254 (4.25)	~280	304 (3.40)	221 (4.22)	253 (3.89)	295 (3.51)	203 (4.17)	~230	279 (3.22)
13	203 (4.70)	—	260 (4.55)	308	209 (4.30)	262 (4.35)	294 (3.82)	202 (4.53)	237 (4.21)	279 (3.59)

at the 3' position, there is no opportunity for such a quinoidal structure to exist; hence, reduction is to be expected in this case.

U.v. spectra of amines. The nm and log ϵ data on the characteristic bands of the amines are listed in Table II.

The u.v. spectra of structurally analogous amines are quite similar, two bands of high intensity appearing at around 203–220 and 240–260 nm (Figs. 1–4). On the long-wave side of the second band, two medium-intensity inflexions can be found. The two main bands are assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the aromatic nucleus. The energy and intensity of the 240–260 nm band vary approximately in accordance with the HAMMETT σ_p constants. The asymmetry of this band indicates the overlapping of the bands of the aldehyde and amine components.

In alkaline media there are three bands, in the ranges 208–222, 240–260 and 290–295 nm, and the intensities of the bands change to only a small extent. In acidic solution all the amines have two characteristic bands, at 202–203 and 276–280 nm, while a shoulder appears at about 210–230 nm (Figs. 1–4).

Copper (II) complexes. The N-phenyl-*o*-hydroxybenzyl-amines form complexes with copper ions; however, in contrast with the parent Schiff bases, they do not react with other transition metal ions. No reaction can be observed between copper ions and amines bearing *ortho* substituents on the phenyl ring. The general formula of the metal salts is CuLAc; the complexes studied are listed in Table III.

The complexes have anomalously low magnetic moments; the B.M. values lie in the range 1.3—1.4. No correlation can be found between the B.M. values and the nature of the substituents on the aniline ring. It is known from structure determination [4] that copper acetate monohydrate is a binuclear molecule with two square-

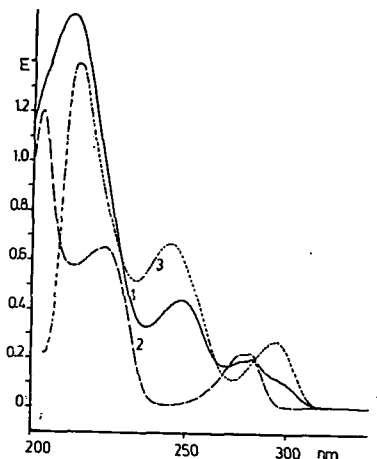


Fig. 1. U.v. spectra of $3.78 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ N-(*m*-methoxyphenyl)-*o*-hydroxybenzylamine in 1: methanol; 2: 0.1 mol/dm³ H₂SO₄/CH₃OH; 3: 0.1 mol/dm³ NaOH/CH₃OH. $d=0.1$ cm

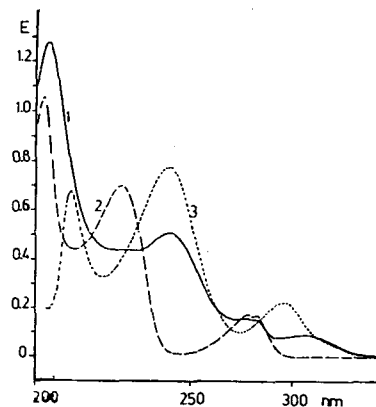


Fig. 2. U.v. spectra of $3.5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ N-(*p*-methoxyphenyl)-*o*-hydroxybenzylamine in 1: methanol; 2: 0.1 mol/dm³ H₂SO₄/CH₃OH; 3: 0.1 mol/dm³ NaOH/CH₃OH. $d=0.1$ cm

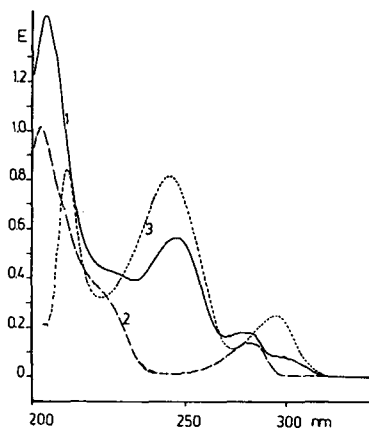


Fig. 3. U.v. spectra of $4.36 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ N-phenyl-*o*-hydroxybenzylamine in 1: methanol; 2: 0.1 mol/dm³ H₂SO₄/CH₃OH; 3: 0.1 mol/dm³ NaOH/CH₃OH. $d=0.1$ cm

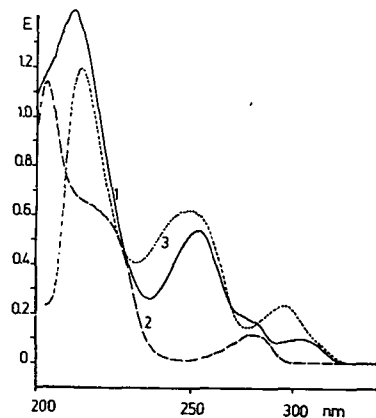


Fig. 4. U.v. spectra of $3.22 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ N-(*m*-bromophenyl)-*o*-hydroxybenzylamine in 1: methanol; 2: 0.1 mol/dm³ H₂SO₄/CH₃OH; 3: 0.1 mol/dm³ NaOH/CH₃OH. $d=0.1$ cm

Table III
Analytical and spectral data on $[\text{CuLAc}]_2$ type complexes

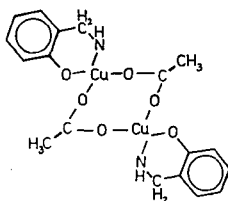
Aniline ring subst.	C%		Cu%		nm and log ϵ^*
	Calcd.	Found	Calcd.	Found	
4'-OC ₄ H ₉	58.1	57.9	16.2	16.2	666(2.03)
4'-OCH ₃	54.8	54.7	18.1	17.9	670(1.98)
4'-CH ₃	57.4	57.2	19.0	19.1	680(2.00)
4'-C ₂ H ₅	58.5	58.5	18.2	18.1	682(1.98)
H	56.2	56.0	19.8	19.7	686(1.83)
4'-Cl	50.7	50.6	17.9	17.8	692(1.74)
4'-Br	45.1	45.0	15.9	15.7	700(1.60)

* In methanol.

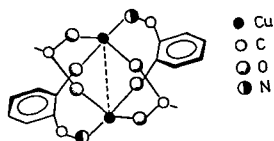
pyramidal CuO_5 groups (the one-electron orbital ground state is $d_{x^2-y^2}$); the Cu-Cu distance is 2.64 Å. The anomalously low paramagnetism (1.4 B.M.) and the temperature variation of the magnetic susceptibility [5] indicate a binuclear structure and the existence of a weak covalent copper-copper bond in the crystalline state and in organic solvents, too. Taking our B.M. values into consideration, it is very likely that the copper compounds studied similarly have a binuclear structure and that their real formula is $[\text{CuLAc}]_2$.

The visible spectra of methanolic solutions of the complexes are quite similar. Only one broad band can be found, at around 660–690 nm, which is assigned to the $d_{z^2} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ transition (Table III). The intensity of the band corresponds to that of the d-d band characteristic for $3d^9$ systems in a strong ligand field. The energy and intensity of the bands decrease with the HAMMETT σ_p constants.

We assume that the copper compounds may have one of two alternative structures. In Structure 3 the Schiff base behaves as a bidentate ligand to one copper ion,



while in Structure 4 one Schiff base ligand is bound to two copper ions. In our opi-



nion the latter structure is not likely because of stereochemical difficulties.

In the range 360–380 nm the solution spectra show a sharp inflexion, which is assumed to be closely related to the copper-copper interaction. This is borne out by

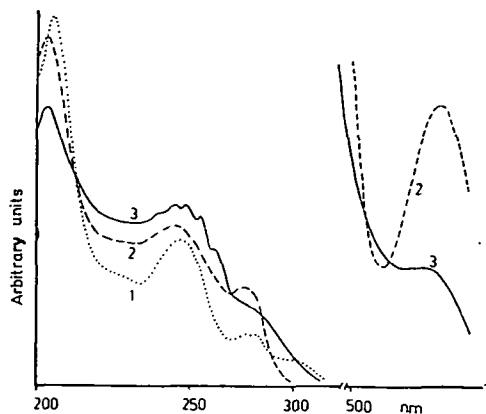


Fig. 5. Spectra of methanolic solutions of 1: N-phenyl-*o*-hydroxybenzylamine; 2: $[\text{CuLAc}]_2$; 3: product obtained from pyridine solution of $[\text{CuLAc}]_2$ after three days

naturally the spectra change, too. The 670 nm band disappears and only a broad inflexion remains (Fig. 5). In the u.v. region the spectral features of the secondary amines and their copper complexes are totally similar. The products obtained from pyridine solutions of the $[\text{CuLAc}]_2$ complexes show a band at around 240–260 nm, with vibronic structure indicating bonding of the pyridine molecule. Studies on the described transformation are in progress.

References

- [1] Beretka, J., B. O. West, M. J. O'Connor: *Austr. J. Chem.*, **17**, 192 (1964).
- [2] Roe, A., J. A. Montgomery: *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 911 (1953) and references therein.
- [3] Billman, J. H., A. C. Diesing: *J. Org. Chem.*, **22**, 1968 (1957).
- [4] Van Niekerk, J. N., F. K. L. Schoening: *Acta Cryst.*, **6**, 227 (1953).
- [5] Figgis, B. N., R. L. Martin: *J. Chem. Soc.*, 3837 (1956).
- [6] Yamada, S., H. Nakamura, R. Tsuchida: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 303 (1958).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА И ИХ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Й. Часар

Приготовлены вторичные амины восстановлением салицилиден-анилинов с помощью NaBH_4 . Обсуждены УФ спектры аминов и их комплексообразующие свойства, рассмотрены структуры медных комплексов.

**9-ACETOXYANTHRACENE DERIVATIVES. PART IX.*
SYNTHESES AND SPECTRAL INVESTIGATIONS OF
9-ACETOXY-10-(ACETOXYHALOGENOPHENYL)ANTHRACENES**

By

J. GRONOWSKA, A. DZIELENDZIAK

Institute of Chemistry, N. Copernicus University, 87—100 Torun, Poland
and

J. HELDT

Institute of Physics, University, 80—952, Gdansk, Poland

(Received 8th December 1982)

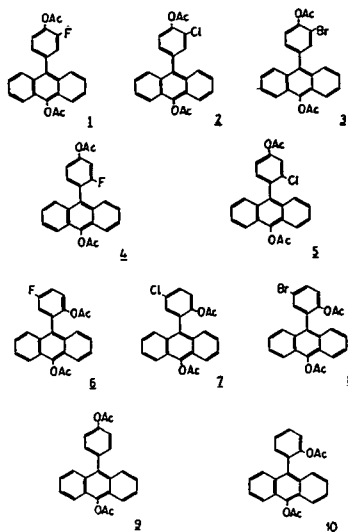
Some 9-acetoxy-10-(acetoxyhalogenophenyl)anthracenes have been synthesized. The influence of halogen substituents on the electronic absorption and emission spectra and the oscillator strength were investigated.

In previous papers [1—6] the influence of substituents such as $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$ on the electronic absorption and emission spectra of some derivatives of 9-acetoxy-10-phenyl-anthracene was investigated. It was found that mainly the π -electrons of anthracene ring were responsible for the formation of the spectra of these compounds.

In this paper we present data on the synthesis and the electronic absorption and emission spectra of new derivatives of 9-acetoxy-10-phenylanthracene:

- 9-acetoxy-10-(4'-acetoxy-3'-fluorophenyl)anthracene (1),
- 9-acetoxy-10-(4'-acetoxy-3'-chlorophenyl)anthracene (2),
- 9-acetoxy-10-(4'-acetoxy-3'-bromophenyl)anthracene (3),
- 9-acetoxy-10-(4'-acetoxy-2'-fluorophenyl)anthracene (4),
- 9-acetoxy-10-(4'-acetoxy-2'-chlorophenyl)anthracene (5),
- 9-acetoxy-10-(2'-acetoxy-5'-fluorophenyl)anthracene (6),
- 9-acetoxy-10-(2'-acetoxy-5'-chlorophenyl)anthracene (7) and
- 9-acetoxy-10-(2'-acetoxy-5'-bromophenyl)anthracene (8).

* Part VIII: J. Gronowska, A. Dzielendziak: *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5575 (1982).



The spectra of compounds 1—5 were compared with those of 9-acetoxy-10-(4'-acetoxyphenyl)anthracene (9), and those of 6—8 with those of 9-acetoxy-10-(2'-acetoxyphenyl)anthracene (10). The synthesis of fluoro compounds 1, 4 and 6 was described previously [7]. Compounds 2, 5 and 7 were obtained analogously to method [7], using *o*-, *m*- and *p*-chlorophenols in the reaction. Compounds 3 and 8 were prepared similarly, with the use of *o*- and *p*-bromophenols. The structures of new compounds 2, 3, 5, 7 and 8 were elucidated with physicochemical methods, *i.e.* through their degradation into anthraquinone [8] and PMR spectral analysis [9]. Moreover, elementary analysis of these compounds was carried out and their IR spectra were recorded.

From papers [10—13] it follows that heavy element substituents in aromatic hydrocarbons influence their absorption, emission and phosphorescent spectra, mainly by changing the probabilities of the intersystem crossing transitions. The above finding concerns the spin-orbital coupling of a heavy element with the π -electron cloud of the anthracene skeleton when a heavy element is substituted in the skeleton and is also found in other molecules of the environment, most often called "perturbators". In the present case, halogen is the substituent belonging to the conjugated system only weakly interacting with the π -electron cloud of the anthracene skeleton, which is responsible for the absorption and emission of light in the investigated part of the spectrum. In this connection rather small changes are to be expected in the values of the probabilities of the electronic transitions as well as in the values of the oscillatory peaks frequencies related to the vibrations of the anthracene skeleton atoms.

Experimental

All m.p.'s are corrected. Infrared (IR) spectra were measured in KBr discs on Zeiss Jena UR 20 spectrophotometer. Proton magnetic resonance (PMR) spectra were run with a Tesla BS 487C (80 MHz) spectrometer in deuterochloroform solution; tetramethylsilane (TMS, $\delta=0.00$ ppm) was applied as internal standard.

3-Phenyl-3-(halogenohydroxyphenyl)phtalides a-e

To a melting mixture of 0.050 mole of 2-benzoylbenzoic acid and 0.052 mole of the appropriate halogenophenol, 6 g of anhydrous $ZnCl_2$ was added. The reaction mixture was heated on an oil bath for *ca.* 8–10 h at 120–125 °C (in the case of 3- and 4-chlorophenol at 135–140 °C). The melt was dissolved in hot AcOH and the solution was poured into water. The white, amorphous precipitate was filtered off, washed well with water, extracted with 15% Na_2CO_3 aq., filtered off again and washed several times with water. The precipitate yielded colourless crystals from EtOH or AcOH after recrystallizations. For results *cf.* Table I.

Methyl ethers of phtalides a-e (aa-ea)

A mixture of 0.003 mole of phtalide **a-e**, 50 cm³ Me_2CO , 3 cm³ CH_3I and 2 g K_2CO_3 was boiled under reflux for 5 h. The reaction mixture was poured into water. The crude precipitate was filtered off and washed with water. The precipitate yielded colourless crystals after recrystallizations from EtOH. For results *cf.* Table I.

Acetates of phtalides a-e (ab-eb)

A sample of 0.005 mole of phtalide **a-e** was treated with 15 cm³ of Ac_2O and *ca.* 1.5 g of anhydrous $AcONa$ and heated for 3 h on an oil-bath at 120 °C. Then the mixture was poured into water. The precipitate was filtered off, washed with water and recrystallized several times from EtOH. For results *cf.* Table I.

2-Halogenohydroxybenzhydrylbenzoic acids (ac-ec)

A sample of 0.01 mole of phtalide **a-e** was reduced with 5 g of Zn dust in 100 cm³ of 80% AcOH for 7–10 h, with heating under a reflux condenser until the TLC showed the absence of phtalide. After filtration, the solution was poured into 800 cm³ of water. The white, amorphous precipitate was filtered off, washed with water and recrystallized from AcOH or EtOH. For results *cf.* Table I.

Acetates of 2-benzhydrylbenzoic acids ac-dc (ad-dd)

A mixture of 2-benzhydrylbenzoic acid **ac-dc** (0.002 mole) and 15 cm³ of Ac_2O was heated for 3 h at 120 °C. Then the solution was poured into water, giving the crude acetate. The product was recrystallized from EtOH aq. in each case. For results *cf.* Table I.

Benzhydrylbenzoic acid **ec** (from 4-bromophenol) gives ϵ -lactone with Ac_2O *ef.*

Table 1

Results of elemental analyses, yields, *m.p.*'s and IR spectra of phthalides **a-e**, their methyl ethers **aa-ea** and acetates **ab-eb**, 2-benzhydrylbenzoic acids **ac-ec**, acetates of acids **ad-dd**, and ϵ -lactones **dc-ec**

No	Compound	Formula, molecular mass	Analyses, %		Yield, %	M.p., °C	IR spectra, ν , cm^{-1}
			Calc.	Found			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3-Phenyl-3-(3'-chloro-4'-hydroxyphenyl)-phthalide (a)	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$ 336.5	C 71.0 H 3.9 Cl 10.5	C 71.2 H 4.0 Cl 10.3	78	160.8—162.5 from EtOH	1740s (C=O, γ -lactone), 1130s (OH, phenol), 985m (C—O—C, γ -lactone);
2	Methyl ether of phthalide a (aa)	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ 350.5	C 71.9 H 4.3 Cl 10.1	C 71.9 H 4.7 Cl 9.9	74	120.5—122.0 from EtOH	2840w (CH_3 , methyl ether), 1380w (CH_3 , ether), 1260s (C—O—C, ether);
3	Acetate of phthalide a (ab)	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ 337.5	C 69.8 H 4.0 Cl 9.4	C 69.9 H 4.3 Cl 9.7	86	171.9—173.1 from EtOH	1770s (C=O, acetate), 1385s (CH_3 , acetate), 1195s (C—O—C, acetate);
4	2-(3'-Chloro-4'-hydroxybenzhydryl) benzoic acid (ac)	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ 338.8	C 70.9 H 4.4 Cl 10.5	C 70.7 H 4.6 Cl 10.3	80	172.2—174.4 from AcOH aq.	2710w (OH, dimer COOH), 1690s (C=O, COOH), 1180s (OH, phenol);
5	Acetate of acid ac (ad)	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$ 380.8	C 69.4 H 4.5 Cl 9.4	C 69.1 H 4.8 Cl 9.0	81	177.8—178.8 from EtOH aq.	1770s (C=O, acetate), 1380s (CH_3 , acetate), 1150w (C—O—C, acetate);
6	3-Phenyl-3-(3'-bromo-4'-hydroxyphenyl)-phthalide (b)	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$ 381.1	C 63.0 H 3.4 Br 21.0	C 63.3 H 3.3 Br 21.0	75	168.3—169.4 from AcOH	1740s (C=O, γ -lactone), 1140 m (OH, phenol), 975m (C—O—C, γ -lactone);
7	Acetate of phthalide b (bb)	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ 423.1	C 62.4 H 3.5 Br 18.7	C 62.6 H 3.4 Br 18.5	84	165.0—166.1 from EtOH	1765s (C=O, acetate), 1380s (CH_3 , acetate), 1200s (C—O—C, acetate);
8	2-(3'-Bromo-4'-hydroxybenzhydryl) benzoic acid (bc)	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$ 383.2	C 62.7 H 3.9 Br 20.7	C 62.5 H 3.9 Br 20.9	75	164.7—166.1 from AcOH aq.	2660w (OH, dimer COOH), 1685s (C=O, COOH), 1185s (OH, phenol);
9	3-Phenyl-3-(2'-chloro-4'-hydroxyphenyl)-phthalide (c)	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$ 350.5	C 71.0 H 3.9 Cl 10.5	C 71.4 H 4.3 Cl 10.5	70	233.4—234.6 from AcOH aq.	1735s (C=O, γ -lactone), 1220m (OH, phenol), 965m (C—O—C, γ -lactone);
10	Methyl ether of phthalide c (ca)	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ 350.5	C 71.9 H 4.3 Cl 10.1	C 72.0 H 4.5 Cl 10.0	84	191.5—193.0 from EtOH	2850w (CH_3 , methyl ether), 1375w (CH_3 , ether), 1260s (C—O—C, ether);

11	Acetate of phthalide c (cb)	C ₂₂ H ₁₅ ClO ₄ 378.5	C 69.8 H 4.0 Cl 9.4	C 70.2 H 4.4 Cl 9.1	75	185.8—187.2 from EtOH	1755s (C=O, acetate), 1385s (CH ₃ , acetate), 1195s (C—O—C, acetate);
12	2-(2'-Chloro-4'-hydroxy-benzhydryl)benzoic acid (cc)	C ₂₀ H ₁₅ ClO ₃	—	—	80	—	white amorphous substance, but its derivatives cd and 5 are crystalline
13	Acetate of acid cc (cd)	C ₂₂ H ₁₇ ClO ₄ 380.8	C 69.4 H 4.5 Cl 9.4	C 69.2 H 4.7 Cl 9.2	81	219.8—221.2 from EtOH aq.	1760s (C=O, acetate), 1375s (CH ₃ , acetate), 1150m (C—O—C, acetate);
14	3-Phenyl-3-(2'-hydroxy-5'-chlorophenyl)-phthalide d	C ₂₀ H ₁₃ ClO ₃ 336.5	C 71.0 H 3.9 Cl 10.5	C 71.4 H 4.1 Cl 10.7	89	240.6—242.1 from AcOH	1730s (C=O, γ -lactone), 1120s (OH, phenol), 975m (C—O—C, γ -lactone);
15	Methyl ether of phthalide d (da)	C ₂₁ H ₁₅ ClO ₃ 350.5	C 71.9 H 4.3 Cl 10.1	C 71.8 H 4.7 Cl 9.8	90	157.8—158.4 from EtOH	2855w (CH ₃ , methyl ether), 1365w (CH ₃ , ether), 1255s (C—O—C, ether);
16	Acetate of phthalide d (db)	C ₂₂ H ₁₅ ClO ₄ 378.5	C 69.8 H 4.0 Cl 9.4	C 70.2 H 4.4 Cl 9.8	86	159.3—160.6 from EtOH	1760s (C=O, acetate), 1380s (CH ₃ , acetate), 1195s (C—O—C, acetate);
17	2-(2'-Hydroxy-5'-chlorobenzhydryl)benzoic acid (dc)	C ₂₀ H ₁₅ ClO ₃ 338.8	C 70.9 H 4.4 Cl 10.5	C 70.9 H 4.6 Cl 10.5	78	157.6—159.0 from EtOH	2780w (OH, dimer COOH), 1690s (C=O, COOH), 1170s (OH, phenol);
18	Acetate of acid dc (dd)	C ₂₂ H ₁₇ ClO ₄ 380.8	C 69.4 H 4.5 Cl 9.4	C 69.5 H 4.7 Cl 9.2	85	165.8—167.1	1720s (C=O, acetate), 1380s (CH ₃ , acetate), 1220m (C—O—C, acetate);
19	ϵ -lactone of acid dc (df)	C ₂₀ H ₁₃ ClO ₂ 320.5	C 74.9 H 4.1 Cl 11.1	C 74.6 H 4.0 Cl 11.0	83	202.1—203.1 from EtOH aq.	1720s (C=O, lactone), 1270s (C—O—C, lactone), 1040m (C—O, lactone);
20	3-Phenyl-3-(2'-hydroxy-5'-bromophenyl) phthalide (e)	C ₂₀ H ₁₃ BrO ₃ 381.1	C 63.0 H 3.4 Br 21.0	C 63.1 H 3.4 Br 21.2	85	212.2—213.6 from AcOH ([14] 210—211)]	1740s (C=O, γ -lactone), 1115m (OH, phenol), 975m (C—O—C, γ -lactone);
21	Acetate of phthalide e (eb)	C ₂₂ H ₁₅ BrO ₄ 423.1	C 62.4 H 3.5 Br 18.7	C 62.8 H 3.7 Br 18.4	87	149.6—151.0 from EtOH	1755s (C=O, acetate), 1375s (CH ₃ , acetate), 1200s (C—O—C, acetate);
22	2-(2'-Hydroxy-5'-bromobenzhydryl)benzoic acid (ec)	C ₂₀ H ₁₅ BrO ₃ 383.1	C 62.7 H 3.9 Br 20.7	C 62.7 H 3.9 Br 20.5	82	116.8—118.3 from AcOH aq.	2720w (OH, dimer COOH), 1685s (C=O, COOH), 1190m (OH, phenol);
23	ϵ -lactone of acid ec (ef)	C ₂₀ H ₁₃ BrO ₂ 364.9	C 65.8 H 3.6 Br 21.8	C 65.8 H 3.5 Br 21.9	92	227.4—229.5 from AcOH	1740s (C=O, lactone), 1265s (C—O—C, lactone), 1035m (C—O, lactone).

ε-lactones of 2-benzhydrylbenzoic acids dc and ec (df and ef)

To a solution of 2-benzhydrylbenzoic acid **dc** or **ec** (0.002 mole) in 15 cm³ Ac₂O 2 g anhydrous AcONa was added. The reaction mixture was heated for 3 h at 120 °C. This mixture was then poured into 300 cm³ of water. The crude precipitate yielded colourless crystals after recrystallization.

Reduction of phthalides b and e with Zn dust in 10% NaOH aq.

A sample of 0.005 mole of phthalide **b** or **e** was boiled with 5 g of Zn dust in a solution of 150 cm³ NaOH during 6 h. The mixture was filtered off and the filtrate was acidified with cc. HCl to pH 6. The crude, white precipitate was filtered off and washed with water. After recrystallizations from EtOH aq. colourless crystals of 2-(4'-hydroxybenzhydryl)benzoic acid from phthalide **b**, m.p. 208.6—210.2 °C ([15]: 210—211 °C), and 2-(2'-hydroxybenzhydryl) benzoic acid from phthalide **e**, m.p. 198.7—200.3 °C ([16]: 194—196 °C) were obtained.

9-Acetoxy-10-acetoxyhalogenophenyl)anthracenes (2, 3, 5, 7 and 8)

A mixture of 0.02 mole of the appropriate 2-benzhydrylbenzoic acid, 50 cm³ of Ac₂O and 1 drop of cc. H₂SO₄ was heated on an oil bath at 120 °C (in the case of the acid from 2-bromophenol at the b.p.) for 1—3 h until the TLC showed the absence of acid. The brown solution was then poured into 500 cm³ of water. The crude product was recrystallized several times from EtOH or AcOH yielding yellowish crystals of the halogen derivatives of 9-acetoxy-10-phenylanthracene. For results cf. Table II.

After heating in HNO₃/AcOH according to the described method [8], compounds **2**, **3**, **5**, **7**, and **8** gave anthraquinone in each case. Attempts to obtain the analogous derivative of anthracene from 3-bromophenol did not give positive results.

Measurement of electronic absorption and emission spectra

The absorption and emission spectra of the investigated compounds were recorded in 96% ethanol aq. at a concentration of $5.00 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. All compounds were recrystallized from EtOH and their purity was checked chromatographically (TLC) before use.

The electronic absorption spectra were recorded with a Zeiss VSU-2 spectrophotometer. The positions of the vibration peaks and the molar extinction coefficient values are listed in Table III.

Since the halogen atoms substituted in the phenyl ring of the investigated molecules cause only minor changes in the positions and the corresponding values of the extinction coefficients in Fig. 1 only the absorption spectra of 9-acetoxy-10-(4'-acetoxy-3'-chlorophenyl)anthracene (**2**), 9-acetoxy-10-(4'-acetoxy-2'-chlorophenyl)anthracene (**5**) and 9-acetoxy-10-(2'-acetoxy-5'-chlorophenyl)anthracene (**7**) are presented.

Table II

Data (elemental analyses, yields, m.p.'s, PMR and IR spectra) of new anthracenes (2, 3, 5, 7 and 8)

Compound	Formula, molecular mass	Analyses, %		Yield %	M.p. °C	PMR spectra δ ppm	IR spectra ν cm ⁻¹
		Calc.	Found				
2	C ₂₄ H ₁₇ ClO ₄ 404.9	C 71.2 H 4.2 Cl 8.8	C 71.3 H 4.2 Cl 8.8	68	169.8—171.3 from EtOH	2.32 (s, 3; 4'-OCOCH ₃), 2.56 (s, 3; 9-OCOCH ₃);	1760sb (C=O, acetate), 1370s (CH ₃ , acetate), 1220s (C—O—C, acetate);
3	C ₂₄ H ₁₇ BrO ₄ 449.3	C 64.2 H 3.8 Br 17.8	C 64.3 H 4.1 Br 17.7	57	181.8—183.0 from EtOH	2.33 (s, 3; 4'-OCOCH ₃), 2.56 (s, 3; 9-OCOCH ₃);	1780s (C=O, acetate), 1360s (CH ₃ , acetate), 1200s (C—O—C, acetate);
5	C ₂₄ H ₁₇ ClO ₄ 404.9	C 71.2 H 4.2 Cl 8.8	C 71.6 H 4.5 Cl 9.0	72	155.1—157.0 from EtOH	2.25 (s, 3; 4'-OCOCH ₃), 2.55 (s, 3; 9-OCOCH ₃);	1750s (C=O, acetate), 1370s (CH ₃ , acetate), 1240s (C—O—C, acetate);
7	C ₂₄ H ₁₇ ClO ₄ 404.9	C 71.2 H 4.2 Cl 8.8	C 71.4 H 4.4 Cl 8.8	84	159.8—161.0 from EtOH	1.43 (s, 3; 4'-OCOCH ₃), 2.55 (s, 3; 9-OCOCH ₃);	1755s (C=O, acetate), 1370s (CH ₃ , acetate), 1200s (C—O—C, acetate);
8	C ₂₄ H ₁₇ BrO ₄ 449.3	C 64.2 H 3.8 Br 17.8	C 64.3 H 3.9 Br 17.9	85	162.8—163.9 from AcOH	1.38 (s, 3; 4'-OCOCH ₃), 2.63 (s, 3; 9-OCOCH ₃);	1780s (C=O, acetate), 1370s (CH ₃ , acetate), 1200s (C—O—C, acetate).

Table III

Positions of the absorption and emission maxima of
9-acetoxy-10-arylanthracenes 1—10 in 96% EtOH aq.

Com- pound	Transition	Oscillator strength	Positions of the spectral peaks				
			Absorption			Emission	
			$\epsilon \frac{\text{dm}^2}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$	$\epsilon/\epsilon_{\text{max}}$	ν_{abs} (cm ⁻¹)	I/I_{max}	ν_{f1} (cm ⁻¹)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	¹ A \rightleftharpoons ¹ L _a	0.208	10 600	0.94	25 500	1.00	24 850
			11 300	1.00	26 900	0.97	23 700
			6 600	0.58	28 300	0.51	22 500
			3 500	0.31	29 800	0.16	21 000
			1 500	0.14	31 000		
	¹ A \rightarrow ¹ B _b	2.192	140 000		38 950		
¹ A \rightarrow ¹ C _b		77 500		40 200			
			19 000		44 850		
			20 000		46 000		
2	¹ A \rightleftharpoons ¹ L _a	0.249	13 350	0.95	25 400	0.88	25 150
			14 000	1.00	26 750	1.00	23 900
			8 900	0.64	28 250	0.47	22 550
			4 000	0.29	29 800	0.15	21 100
			1 150	0.08	31 100		
	¹ A \rightarrow ¹ B _b	1.984	116 650		38 950		
¹ A \rightarrow ¹ C _b		75 000		40 250			
			26 000		44 600		
			30 000		46 050		
3	¹ A \rightleftharpoons ¹ L _a	0.271	13 650	0.92	25 500	1.00	24 850
			14 850	1.00	26 800	1.00	23 700
			9 550	0.64	28 250	0.52	22 450
			4 300	0.29	29 750	0.17	20 900
			1 700	0.11	31 000		
	¹ A \rightarrow ¹ B _b	1.758	102 100		39 050		
¹ A \rightarrow ¹ C _b		71 600		40 150			
			21 500		44 600		
			24 600		46 300		
4	¹ A \rightleftharpoons ¹ L _a	0.243	13 050	0.93	25 450	0.97	24 850
			14 000	1.00	26 900	1.00	23 700
			8 950	0.64	28 400	0.51	22 600
			4 500	0.32	29 750	0.17	21 100
			1 850	0.13	31 000		
	¹ A \rightarrow ¹ B _b	2.498	173 350		39 000		
¹ A \rightarrow ¹ C _b		86 650		40 350			
			24 600		44 800		
			25 850		46 050		
5	¹ A \rightleftharpoons ¹ L _a	0.249	13 900	0.96	25 400	1.00	24 800
			14 500	1.00	26 900	1.00	23 750
			9 000	0.62	28 300	0.53	22 600
			3 900	0.27	29 800	0.20	21 100
			1 250	0.09	31 100		
	¹ A \rightarrow ¹ B _b	2.498	175 000		39 000		
¹ A \rightarrow ¹ C _b		93 300		40 400			
			28 000		44 600		
			31 250		45 900		

Table III

Compound	Transition	Oscillator strength	Positions of the spectral peaks				
			Absorption			Emission	
			$\epsilon \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$	$\epsilon/\epsilon_{\text{max}}$	$\nu_{\text{abs}} (\text{cm}^{-1})$	I/I_{max}	$\nu_{\text{fl}} (\text{cm}^{-1})$
1	2	3	4	5	6	7	8
6	${}^1A \Rightarrow {}^1L_a$	0.209	11 000	0.93	25 500	0.97	25 000
			11 800	1.00	26 850	1.00	23 850
			7 500	0.64	28 350	0.50	22 550
			3 400	0.29	29 800	0.17	21 100
			1 350	0.11	31 000		
	${}^1A \rightarrow {}^1B_b$	2.217	153 350		38 950		
			81 750		40 200		
	${}^1A \rightarrow {}^1C_b$		18 350		46 200		
			18 800		47 800		
7	${}^1A \Rightarrow {}^1L_a$	0.257	13 400	0.95	25 500	0.96	24 950
			14 150	1.00	26 800	1.00	23 800
			9 200	0.65	28 300	0.50	22 500
			4 200	0.30	29 750	0.18	21 050
			1 600	0.11	31 100		
	${}^1A \rightarrow {}^1B_b$	2.187	134 100		39 000		
			85 500		40 100		
	${}^1A \rightarrow {}^1C_b$		29 100		44 900		
			29 200		45 900		
8	${}^1A \Rightarrow {}^1L_a$	0.252	13 150	0.95	25 500	0.97	24 900
			13 800	1.00	26 900	1.00	23 750
			9 000	0.65	28 300	0.51	22 600
			4 000	0.29	29 750	0.18	21 000
			1 500	0.11	31 100		
	${}^1A \rightarrow {}^1B_b$	2.004	116 650		39 050		
			75 100		40 200		
	${}^1A \rightarrow {}^1C_b$		29 150		44 800		
			29 100		45 800		
9	${}^1A \Rightarrow {}^1L_a$	0.222	11 900	0.93	25 500	1.00	24 850
			12 800	1.00	26 900	0.81	23 800
			7 900	0.62	28 300	0.31	22 200
			3 500	0.27	29 750	0.12	20 600
			1 600	0.13	31 200		
	${}^1A \rightarrow {}^1B_b$	2.803	202 000		38 850		
			124 500		40 350		
	${}^1A \rightarrow {}^1C_b$		37 000		44 800		
			30 500		46 000		
10	${}^1A \Rightarrow {}^1L_a$	0.222	11 650	0.94	25 500	1.00	25 000
			12 400	1.00	26 950	0.86	23 800
			8 000	0.64	28 400	0.41	22 400
			4 050	0.33	29 800	0.10	20 600
			1 950	0.16	31 200		
	${}^1A \rightarrow {}^1B_b$	2.525	185 000		38 900		
			95 000		40 350		
	${}^1A \rightarrow {}^1C_b$		24 500		44 900		
			28 000		46 500		

The fluorescence spectra of all compounds mentioned in the introduction were obtained using the apparatus described in [2]. The excitation of solutions was performed with an HBO-100 Hg lamp. The light beam passed through the monochromatic filter with $\lambda_{max} = 365$ nm and half-width $\Delta\nu_{1/2} = 7$ nm. The luminophore was inducted perpendicularly to the observation direction. The fluorescent light emitted by the investigated solution was focused with a lens onto the slit of the SPM-2 monochromator. After passing the monochromator, the light fell on the cathode of the M12fQS-35 photomultiplier. Fluorescence of the beam leaving the monochromator had 1 nm half-width. The photocurrent of the photomultiplier was recorded with the G1B1 recorder. In Fig. 2 the intensities of the fluorescence spectra of these same compounds are shown. Here the sensitivity of the dispersion of photomultiplier and the prism were taken into account. Table III gives more definite data on the absorption and emission spectral of all the investigated compounds.

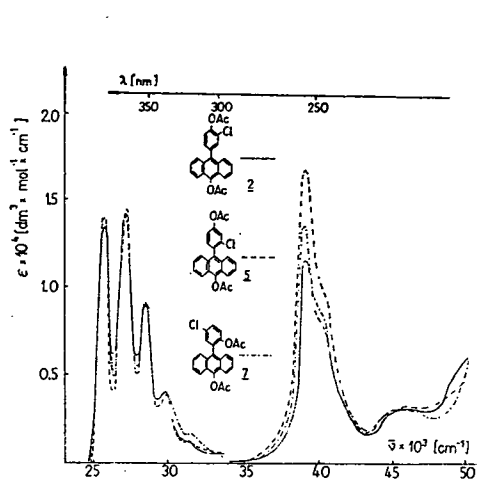


Fig. 1. Electronic absorption spectra in 96% ethanol

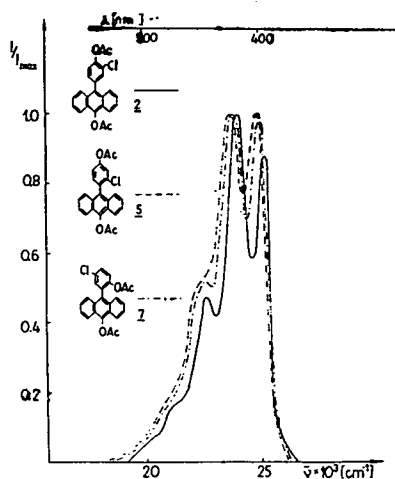


Fig. 2. Emission spectra in 96% ethanol

Results and discussion

As mentioned earlier, auxochromes substituted in the phenyl ring of the investigated molecules exert less influence on the absorption and emission spectra than in the case of their substitution in the anthracene skeleton. For the purpose of illustration of the changes of extinction coefficients caused by halogen substitution in the phenyl ring, the oscillator strength was calculated for the first two electronic transitions using eqn. (1):

$$f = \frac{3mcn}{e^2} \int \epsilon_{\nu\mu} d\nu. \quad (1)$$

In eqn. (1) n is the refractive index, m and e are the mass and charge of the electron, and c is the velocity of light. The values of the absorption integral were calculated

using the data of the measured absorption spectrum. The oscillator strength values for the first two electronic transitions of the respective compounds are also given in Table III.

From the analysis of the positions of the first two bands and the oscillator strength values it can be concluded that:

- The introduction of halogen atoms into position 3' of 9-acetoxy-10-(4'-acetoxyphenyl)anthracene (9) causes no change in the position of the ${}^1A \rightleftharpoons {}^1L_a$ band (except for molecule 1), but a slight bathochromic shift) (100 cm^{-1}) of the ${}^1A \rightarrow {}^1B_b$ band.
- The introduction of halogen atoms into position 2' of molecule 9 causes a bathochromic shift of the ${}^1A \rightleftharpoons {}^1L_a$ band and a hypsochromic shift of the ${}^1A \rightarrow {}^1B_b$ band. These effects depend on the atomic weight of the halogen atom.
- The substitution of halogens into position 5' of 9-acetoxy-10-(2'-acetoxyphenyl)anthracene (10) causes no change in the position of the ${}^1A \rightleftharpoons {}^1L_a$ band, but the ${}^1A \rightarrow {}^1B_b$ band is regularly shifted hypsochromically by 50, 100 and 150 cm^{-1} for F, Cl and Br, respectively.

The calculated oscillatory strength, which is proportional to the transition probability of the given absorption band, suggests that halogens substituted into position 3' or 2' of 9-acetoxy-10-(4'-acetoxyphenyl)anthracene (9), or into position 5' of 9-acetoxy-10-(2'-acetoxyphenyl)anthracene (10) causes an increase of ca. 14% in its value. An exception is observed for the molecules substituted with fluorine, where f is smaller than for the unsubstituted molecules. It must be noted that the intensity of the ${}^1A \rightarrow {}^1B_b$ band is smaller for all molecules with the substituted halogen. The f value of the ${}^1A \rightarrow {}^1B_b$ band for substituted molecules diminished on average by ca. 22% for halogen derivatives of compound 9 and by ca. 16% for halogen compounds of compound 10. It should be pointed out that smaller changes of intensity of this band are observed for F-substituted than for Br-substituted compounds. The changes of f values in the intensities are proportional to the atomic weight of the halogen.

The half-widths of the long-wave absorption bands for the halogen derivatives of compounds 9 and 10 are smaller than those for the unsubstituted molecules. This difference is about 100 cm^{-1} and differs slightly for the various molecules. It should be noted that the half-width of the long-wave absorption band is about 500 cm^{-1} greater than that in the fluorescence spectrum. As BERLMANN [17] has suggested in his detailed paper, the above dependence may be explained by the weaker influence of the phenyl substituent with the anthracene skeleton in the excited state 1L_a than in the ground state 1A . This appears when the angle between the planes of the benzene ring and the anthracene skeleton in the investigated molecules is greater in the excited state 1L_a than in the ground state 1A . Differences in interactions are also observed in the absence of the mirror symmetry of the electronic absorption and emission spectra, as well as differences of the ring-localized vibrational modes of the anthracene skeleton.

The above finding is corroborated by the spectra of 9-acetoxy-10-(4'-acetoxy-2'-fluorophenyl)anthracene (4) and 9-acetoxy-10-(4'-acetoxy-2'-chlorophenyl)anthracene (5), in which three vibrational peaks are distinctly visible, formed due to the damping of the torsional vibrations of the phenyl ring.

The investigated derivatives of 9-acetoxy-10-phenylanthracene are non-ionized in ethanol medium. Solvates can form between the carbonyl group of the ester acid radical and the hydrogen atom of the hydroxy group of ethanol, and between a halo-

gen atom and the hydroxy group of ethanol. The above phenomenon causes an increase of the reflection index and an increase of the Stoke shift $\Delta\nu_s$, of ca. 500—600 cm^{-1} for the investigated compounds. The observed differences between the $\Delta\nu_s$ values of the respective molecules do not allow any relationships to be established.

We hope that our further experimental studies, e.g. on the quantum yield and mean lifetime of the fluorescence experimentally determined and calculated from the absorption spectra of these compounds, will give valuable information on the structure. These measurements will also contribute data on the influence of the halogen substituents and other auxochromes on the spectroscopic parameters, e.g. the quantum yield, mean lifetime and gain coefficient of stimulated emission.

References

- [1] *Heldt, J. R., J. Heldt, J. Gronowska*: Acta Phys. Polon. **A47**, 685 (1975).
- [2] *Heldt, J. R., J. Heldt, J. Gronowska*: Z. Naturforsch. **30a**, 612 (1975).
- [3] *Gronowska, J., J. Heldt*: Roczniki Chem., **51**, 681 (1977).
- [4] *Gronowska, J., K. Aleksandrak, J. Heldt*: Polish J. Chem. **55**, 57 (1981).
- [5] *Ciurylo, A., K. Jankowski, J. Heldt*: Bull. Acad. Polon. Sci. ser. Sci. Phys. et Astr., **13**, 605 (1965).
- [6] *Gronowska, J., K. Aleksandrak, J. Heldt*: Polish J. Chem. **56**, 705 (1982).
- [7] *Gronowska, J., A. Dzielendziak*: J. Fluorine Chem. **22**, 115 (1982).
- [8] *Gronowska, J., A. Dzielendziak*: Polish J. Chem., **53**, 517 (1979).
- [9] *Gronowska, J., K. Aleksandrak, J. Lukaszewicz, R. Zebrowska*: Polish J. Chem. **56**, 827 (1982).
- [10] *McGlynn, S. P., T. Azumi, M. Kinoshita*: Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1969. Chap. 7 and 8.
- [11] *Wenry, E. L.*: Modern Fluorescence Spectroscopy, Heyden, London, New York, Rheine 1976 Chap. 8.
- [12] *Mataga, N., T. Kubota*: Molecular Interactions and Electronic Spectra, Marcel Dekker Inc., New York 1970. Chap. 8. and 9.
- [13] *Jones, J. R. N.*: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2127 (1945).
- [14] *Blicke, F. F., R. D. Swisher*: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 902 (1934).
- [15] *Orndorff, W. R., W. R. Barrett*: J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2483 (1924).
- [16] *Blicke, F. F., R. D. Swisher*: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 924 (1934).
- [17] *Berlman, I. B.*: J. Phys. Chem., **74**, 3085 (1970).

ПРОИЗВОДНЫЕ 9-АЦЕТОКСИАНТРАЦЕНОВ. ЧАСТЬ IX. СИНТЕЗЫ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ 9-АЦЕТОКСИ-10-(АЦЕТОКСИГАЛОГЕНОФЕНИЛ)-АНТРАЦЕНОВ

Й. Гроновска, А. Дзелендзак и Й. Хельдт

Синтезированы некоторые 9-ацетокси-10-(ацетоксигалогенофенил)антрацены. Изучено влияние галогенных заместителей на электронные спектры поглощения и испускания, а также на силу осциллятора.

INHIBITION OF CORROSION OF CARBON STEEL BY AN AMINE BASE POLYCONDENSATION PRODUCT IN ACID SOLUTIONS

By

Á. RAUSCHER, L. VÖLGYESI

Institute of General and Physical Chemistry
Attila József University, Szeged, Hungary

L. SÁNTHA, L. TOMAN

BUDALAKK, Szeged, Hungary

(Received 5th May, 1983)

The inhibitor effect of an amine base polycondensation product on the corrosion behaviour of carbon steel, type KL-1, has been studied in acid solutions by weight loss and galvanostatic polarization methods.

The corrosion rates and the percentage protection data reveal that the polycondensation product at a concentration of 1 g dm^{-3} is suitable as a corrosion inhibitor at 30°C in 5 and 10% HCl solutions or in 20% H_2SO_4 , and at 80°C in 5% HCl solutions. In several cases the uninhibited corrosion rate and the percentage protection of the inhibitor can not be determined by the electrochemical polarization method. In spite of this, the method itself is sufficient for qualifying the inhibitor.

The inhibiting action may be interpreted by a synergetic effect, considering the structure of the inhibitor and the parameters obtained from the polarization curves.

Introduction

Metals are exposed to the action of acids for a variety of purposes in different fields of industry. Examples of such important uses are acid pickling, cleaning of boilers, heat exchange equipment and oil refinery equipment, and acidizing of oil wells. Corrosion attack on metals by acids can in many cases be controlled by means of inhibitors. The most effective and widespread inhibitors in acid systems are the organic compounds with at least one polar function, containing atoms of nitrogen, sulphur, oxygen, and in some cases selenium and phosphorus [1].

The purpose of the present work was to study the inhibition effect of an amine base polycondensation product (KL-13F) [2] in hydrochloric and sulphuric acids.

In order to correlate the action of the inhibitor on the corrosion rate with the electrochemical properties of the metal under consideration, electrochemical polarization experiments were carried out in addition to the usual methods based on weight loss of the metal specimens.

Experimental

Carbon steel type KL-1, 3 mm thick, was used in all tests. Specimens used in the electrochemical measurements measured 50×10 mm, with 15 mm handles at one end for electrical connection. Weight losses were measured on 50×20 mm specimens with a 5 mm diameter hole drilled on the vertical centreline near one end. The specimens were degreased with dichloromethane, abraded with No. 10 abrasive paper, polished with F-20 waterproof emery paper, and finally washed with acetone and dried. The plates were stored in a desiccator until use.

The inhibitor efficiency was determined

- I. in 5% HCl solution, at 353 K (80 °C), with 0.5, 1, 2 and 5 g dm⁻³ inhibitor concentrations; and
- II. at 1 g dm⁻³ inhibitor concentration
 - a) in 5, 10 and 30% HCl solutions, at 303 K (30 °C) and at 353 K (80 °C)
 - b) in 20% H₂SO₄ solution at 303 K (30 °C).

The effect of the inhibitor is expressed by the percentage inhibition:

$$P = \frac{r - r_i}{r} 100$$

where

r = uninhibited corrosion rate

r_i = inhibited corrosion rate.

Cathodic and anodic polarization curves were measured by the galvanostatic method. The intersections resulting from extrapolation of Tafel lines backwards in the low current direction provided the corrosion rates in $\mu\text{A cm}^{-2}$. These were converted to g/m² day units with the use of the following equation

$$r = \frac{864 \cdot A(\text{Fe})j}{zF}$$

where

$A(\text{Fe}) = 55.847$ g mol⁻¹

$z = 2$

$F = 96489$ C mol⁻¹

j = current density ($\mu\text{A cm}^{-2}$).

In order to measure weight loss, the specimens were immersed into a glass vessel by means of a specimen holder made of glass. The volume of corrosive agent in the test vessel provided a volume to total specimen area ratio of at least 10 cm³/cm². In 30 °C acid solutions the test duration was 24 hours, at 80 °C in 5% hydrochloric acid it was 20 hours, while in the other 80 °C solutions it was 4 hours. At the end of the exposure period, the surface of the specimens was carefully washed in methanol and in acetone. After drying, they were stored in a desiccator until weighing.

The corrosion rates were calculated from the equation:

$$r = \frac{\Delta m}{F \cdot t}$$

where

Δm = weight loss (g)

F = surface area (m^2)

t = test exposure time (day)

Experimental results

Weight loss measurements

Data obtained in experiments carried out at 80 °C in 5% HCl solutions containing inhibitors in different concentrations are listed in Table I.

From these data it can be concluded that in the absence of inhibitor the KL-1 mild steel corrodes at a high rate in 5% HCl solution at 80 °C, whereas the inhibitor gives more than 98% protection even in 0.5 g dm⁻³ concentration. As the concentration of inhibitor is raised, the percentage protection evidently increases, and in 2 g dm⁻³ concentration it provides excellent protection.

The data in Table II show the inhibitor efficiency in solutions of different HCl concentrations at 30 and at 80 °C, as well as in 20% H₂SO₄ at 30 °C.

It can be seen that the steel corrosion rate is enhanced considerably by an increase in either temperature or hydrochloric acid concentration in the absence and in the presence of inhibitor. When the temperature was raised from 30 °C

to 80 °C and the acid concentration from 5% to 10% in the presence of inhibitor, the corrosion rate increased to a smaller extent than in the absence of inhibitor, which resulted in a higher percentage inhibition. Thus, under these conditions the polycondensation product proved to be an efficient inhibitor.

In 30% hydrochloric acid the inhibitor does not retard metal dissolution at either 30 °C or 80 °C.

It should be noted that the numerical data obtained at 80 °C cannot be considered completely correct, since great changes took place in the composition of the solution and in the size of the metal surface during the corrosion process. The same holds for the corrosion rate obtained in 10% hydrochloric acid free of inhibitor at 80 °C. If the marked decrease in the surface area were taken into consideration in the calculation of the corrosion rates, higher corrosion rates would appear. Hence, the percentage inhibition in 10% HCl solution at 80 °C would be higher than 95.67%. The change in the composition of the solution with time would probably result in an opposite effect to that of change in the surface on the corrosion rate. In spite of the relatively high percentage protection, the considerable metal loss (nearly 290 g/m² day) means that the polycondensation product cannot be regarded as suitable for the inhibition of corrosion under such circumstances.

Table I
Results obtained from weight loss measurements
in 5% HCl at 80 °C

Concentration of inhibitor g/dm ³	Corrosion rate g/m ² day	Percentage protection %
—	3973.3	—
0.5	53.58	98.65
1.0	40.48	98.98
2.0	17.15	99.57
5.0	10.03	99.74

Table II
Data of weight loss measurements

Medium	Concentration of inhibitor g/dm ³	Temperature			
		30 °C		80 °C	
		Corrosion rate g/m ² day	Percentage protection %	Corrosion rate g/m ² day	Percentage protection %
5% HCl	—	80.49	94.61	3973.3	98.98
	1	4.34		40.48	
10% HCl	—	213.47	97.10	6693.8	95.67
	1	6.19		289.99	
30% HCl	—	3482.51	62.88	55 800.6	43.04
	1	1292.66		31 784.2	
20% H ₂ SO ₄	—	547.92	99.31	—	—
	1	3.79		—	

At a concentration of 1 g/dm³, the inhibitor decreased the corrosion of steel to the highest degree in 20% H₂SO₄ at 30 °C.

During weight loss measurements, it was observed that the metal dissolution was more intensive along the shorter edges of the specimens and by the side of the holes than on the plane and on the edges in the rolling direction. This phenomenon can be attributed to the structural characteristics of the steel.

Galvanostatic polarization measurements

In some of the examined acid solutions, especially at 80 °C in the absence of inhibitor, the steel dissolved with such intensive H₂ formation that polarization curves with detectable Tafel lines could not be obtained. Cathodic and anodic polarization curves obtained from different acid solutions in the absence and in the presence of inhibitor are shown in Figures 1—4. The corrosion current densities determined from the polarization curves are given in Table III, together with corrosion rate data calculated in g/m² day.

The corrosion rates determined for similar conditions with the electrochemical method and from weight loss measurements differ only slightly. The polarization curves yielded somewhat smaller values, except for 20% H₂SO₄ at 30 °C. The probable explanation of this is that the more intensively dissolved area of the edges was 5 times smaller for the electrodes applied in the electrochemical measurements than for the plates used in the weight loss measurements.

The percentage protection of the inhibitor can be calculated from the corrosion current densities only for 5% HCl and 20% H₂SO₄ at 30 °C, since the data for the other solutions free of inhibitor cannot be determined in this way. In spite of this,

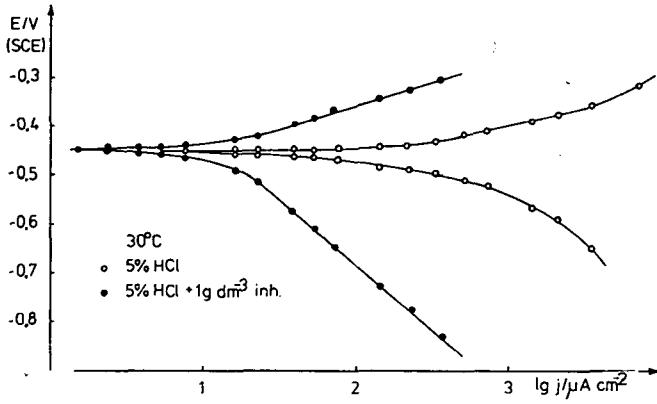


Fig. 1

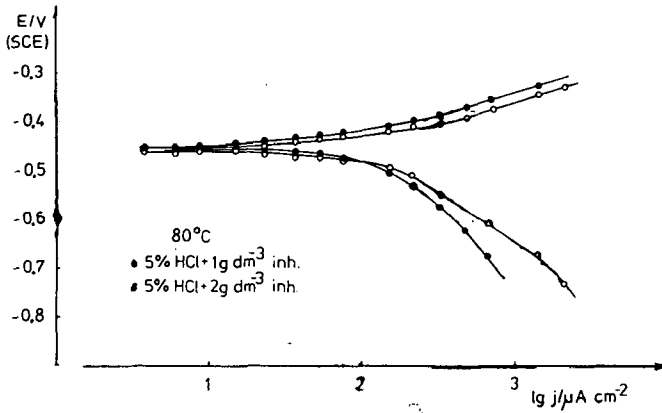


Fig. 2

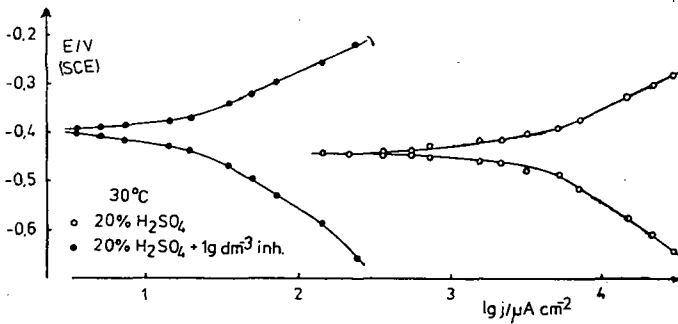


Fig. 3

Figs. 1—3. Galvanostatic polarization curves for type KL-1 carbon steel

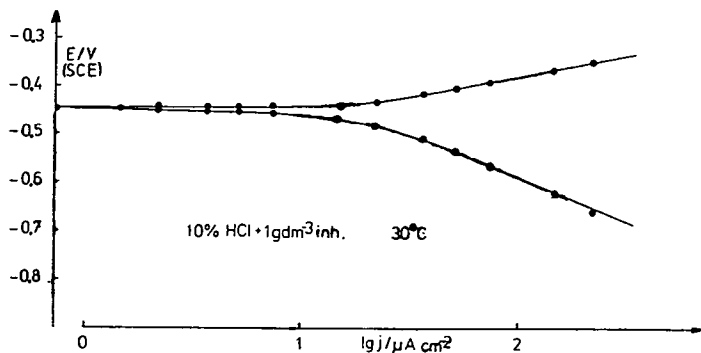


Fig. 4
Galvanostatic polarization curves for type KL-1 carbon steel

the electrochemical method itself is sufficient to qualify the inhibitor because the relatively small (max. 40 g/m² day) corrosion rates in every case give evidence regarding the proper protection of the inhibitor. Consequently, both experimental methods led to the same conclusion concerning the applicability of the inhibitor in acid cleaning.

Table III

Data obtained from galvanostatic polarization curves

Medium	Temperature °C	Corrosion current density $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Corrosion rate g/m^2 day	Percentage inhibition %
5% HCl	30	230	57.5	94.43
5% HCl + 1 g/dm ³ inhibitor	30	12.8	3.2	—
5% HCl + 1 g/dm ³ inhibitor	80	125	31.2	—
5% HCl + 2 g/dm ³ inhibitor	80	63.5	15.88	—
10% HCl + 1 g/dm ³ inhibitor	30	20.5	5.1	—
20% H ₂ SO ₄	30	3300	825	—
20% H ₂ SO ₄ + 1 g/dm ³ inhibitor	30	13.5	3.25	99.6

Mechanism of inhibition

The polycondensation product consists mainly (80—85%) of the secondary amine formed between benzylamine and ethyl iodide. The remaining 15—20% of the product is a mixture of primary, tertiary and quaternary compounds. The molecules are cross-linked in space with hexamethylene-tetramine. The polycondensation product may be considered as amine-type "organic-cations" in acidic systems.

Since the dissolution of steel in acids takes place according to an electrochemical mechanism, the inhibitor effect can be attributed basically to a change in the kinetics of the electrochemical reactions. Thus, conclusions on the mechanism of action of the inhibitor may be drawn only on the basis of electrochemical measurements. It is seen from the results of polarization measurements that the inhibitor does not influence the corrosion potential of the steel, except for that measured in 20% H_2SO_4 . Moreover, the polarization curves in Figures 1, 2 and 3 reveal that, in the presence of inhibitor and also as the concentration of inhibitor was raised, the overvoltage of both the anodic and the cathodic reactions increased. The Tafel slopes of the cathodic polarization curves generally increased to a higher degree than those of the anodic curves, and at 80 °C in 5% HCl in the presence of 2 g dm^{-3} inhibitor, cathodic Tafel line did not even develop due to the concentration polarization. The 45 mV positive shift of the corrosion potential in H_2SO_4 solution indicates that in this case the inhibitor has a greater effect on the anodic process than on the cathodic one. Accordingly, the conclusions may be drawn that the inhibitor affects both partial processes of the corrosion, but that its relative influence depends on the composition of the medium.

Taking into account the structure of the inhibitor and the characteristics obtained for the polarization curves, the action of the inhibitor can be attributed to a synergistic effect. JOFA [3], HACKERMAN, SNAVELY, PAYNE [4], MURAKAWA [5], HORVÁTH, RAUSCHER, HACKL, MÁRTA [6] and other authors [7, 8] assumed that different organic cation-type inhibitors in acid solutions containing certain anions (halogen anions, HS^- , CNS^- , organic anions, etc.) form chemisorbed layers on the surface of iron and carbon steel. These layers decrease the capacity of the double-layer to a great extent and inhibit both the reduction of hydrogen ions and the ionization of the metal.

In the absence of anions, organic cations usually have no, or only a low inhibiting effect. Anions (which may otherwise result in the acceleration of metal dissolution) promote the adsorption of organic materials; they are chemisorbed on the metal to form surface dipoles, the negative poles of which face the solution. The synergistic effect is found to be especially strong in the presence of I^- ions, and the polycondensation product contains this ion. Apart from the fact that the inhibitor film formed on the metal surface changes the structure of the double-layer and hence the kinetics of the electrode processes, it also has to be taken into account in connection with the mechanism of the inhibitor action that the adsorbed organic layer isolates the metal from the corrosive agent, that is it has a barrier effect as well. In this respect too the polycondensation product can be considered to be advantageous.

References

- [1] Fontana, M. G., R. W. Staehle: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 1. Plenum Press, 1970.
- [2] Papp L., J-né Ádám, Gy. Bényi, L. Sántha, L. Toman: Eljárás tömény sósavas és fluorsavas savkeverékben magas hőmérsékleten alkalmazható inhibitorok előállítására. Hungarian Patent, 178035.
- [3] Jofa, Z. A.: 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Annali Univ. Ferrara, N.S.*, Sez. V. pp. 93—108 (1966).
- [4] Hackerman, N., E. S. Snavely, Jr., J. S. Payne, Jr.: *J. Electrochem. Soc.* **113**, 677 (1966).
- [5] Murakawa, T., N. Hackerman: *Corr. Sci.* **4**, 387 (1964).

- [6] *Horváth J., Á. Rauscher, L. Hackl, F. Márta*: 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Annali Univ. Ferrara, N.S., Sez. V.* pp. 851—874 (1971).
[7] *Cavallaro, L., L. Felloni, G. Trabanelli, F. Pulidori*: *Electrochim. Acta*, **9**, 485 (1964).
[8] *Mindyuk, A. K., O. P. Savitskaya*: *Zashchita Metallov*, **8**, 588 (1972).

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ ПРОДУКТАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АМИНОВ

А. Раушер, Л. Вёльдешу, Л. Шанта и Л. Томан

Изучено ингибирующее действие продуктов поликонденсации аминов при коррозии углеродистой стали Кл-I в растворах кислот методами гальваностатической поляризации и потери веса. Полученные экспериментальные данные показывают эффективность исследуемых ингибиторов в разбавленных растворах H_2SO_4 и HCl до температур достигающих $80^\circ C$. Ингибирующее действие может быть рассмотрено с принятием во внимание синергетического эффекта, зависящего от структуры ингибитора, и параметров полученных из поляризационных кривых.

HOMOLYTIC ADDITION OF ACETALS TO CARBON-CARBON MULTIPLE BONDS

By

D. L. RAKHMANKULOV, V. V. ZORIN, O. G. SAPIEV, S. S. ZLOTSKII
Ufa Oil Institute, Ufa, U.S.S.R.

M. BARTÓK

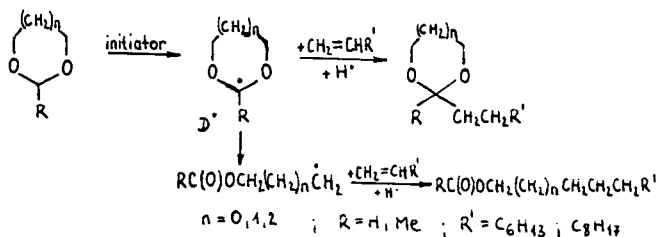
Department of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 26th May, 1983)

Carbon and oxygen-centred radicals selectively attack the methylene or methyne group adjacent to two heteroatoms in cyclic and linear acetals, which leads to the formation of the corresponding dialkoxyalkyl radicals [1—3]. The latter have high reactivities and take part in various transformations [2]. The works devoted to the addition of similar radicals to various unsaturated compounds are summarized in this review.

I. Addition of cyclic acetals

1,3-Dioxacyclanes add to α -olefins in the presence of free-radical initiators, forming 2-alkyl-1,3-dioxacyclanes and esters [4—6].



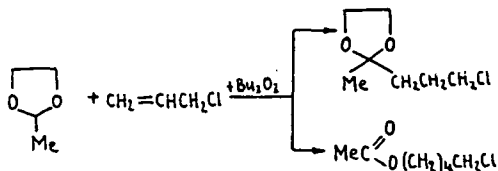
The formation of linear compounds is a result of cyclic dialkoxyalkyl radicals (D^\bullet) rearranging into acyloxyalkyl radicals (E^\bullet), and of the addition of the latter to the olefin double bond.

The reduced reactivity of the six-membered cycle in comparison with the five- and seven-membered ones [4] indicates that the formation of dialkoxyalkyl radicals is the limiting stage of the addition. It follows from the data in [4] that the ratio of the cyclic and linear products is not determined by the alkyl substituent structure in position 2 of the cycle.

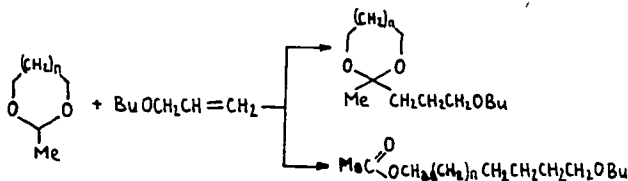
The high yield of linear compounds in the addition of cyclic acetals to olefins at 130—160 °C is accounted for by the rapid rearrangement of the cyclic radical into a linear one under these conditions [6]. The polar effects are the determining factor of the direction of addition to olefins containing functional substituents [7].

The addition of a cyclic dialkoxyalkyl radical with clearly expressed nucleophilic properties to the double bond of an olefinic hydrocarbon enriched by electrons is not favoured. In the intermediate state of the addition reaction the division of charges leads to the excess electron density at the olefin, an unfavourable combination of polar factors being realized. In contrast, electrophilic substituents in olefins promote the addition of nucleophilic dialkoxycycloalkyl radicals to the double bond.

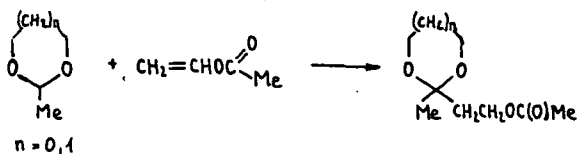
2-Methyl-1,3-dioxolane adds to allyl chloride (120—140 °C) with the formation of 5-chloropentanol acetate and 2-methyl-2-chloropropyl-1,3-dioxolane [7]:



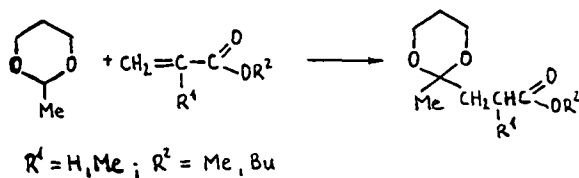
Here, the influence of the α -chloro-atom upon the reduction of the double bond electron density is not essential and as a result mainly linear products are formed. In the products addition of five- and six-membered acetals of acetaldehyde to butyl ether, ester and 1,3-dioxane derivatives are present in equal amounts [4].



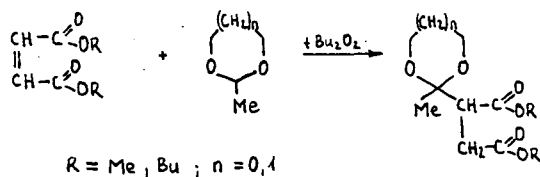
The addition to vinyl acetate leads mainly to 2,2-disubstituted 1,3-dioxacyclanes [4].



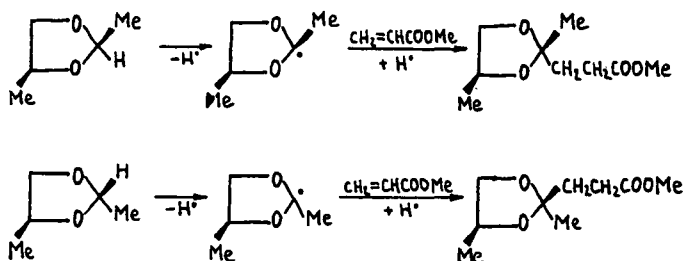
The addition of cyclic acetals to double bond of α, β -unsaturated acids leads exclusively to cyclic compounds [8].



The reaction of cyclic acetals with esters of maleic acid proceeds selectively [4].



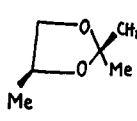
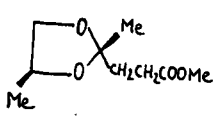
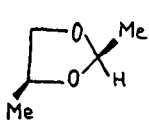
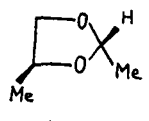
The photochemical addition of *cis*- and *trans*-2,4-dimethyl-1,3-dioxolanes to methyl acrylate at -78°C leads to a mixture of geometrical isomers with partial retention of the initial dioxolane primary configuration [9].



At room temperature the mixtures obtained contain about equal amounts of geometrical isomers (Table I). The degree of retention of the initial 1,3-dioxolane configuration increases with the increase of the methyl acrylate concentration.

Table I

Photochemical addition of *cis*- and *trans*-2,4-dimethyl-1,3-dioxolanes to methyl acrylate in acetone medium

2,4-Dimethyl-1,3-dioxolane	T, °C		
	20 -78	60 73	40 26
	20 -78	62 43	37 56

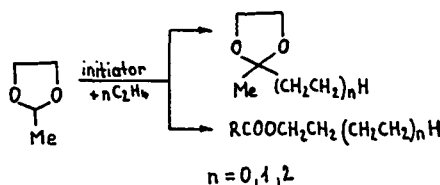
This testifies to the pyramidal structure of the radical centre of 1,3-dioxa-2-cyclopentyl radicals. At room temperature the mutual transformation of *cis*- and *trans*-2,4-dimethyl-1,3-dioxa-2-cyclopentyl radicals is so rapid that equilibrium is established before the radicals have time to attach to the olefin double bond. At -78°C the inversion of the pyramidal paramagnetic centre "slows down" and the addition of the radical to the olefin double bond occurs more rapidly than the inversion.

Increase of the olefin concentration also promotes the more rapid addition of the radical to it, which causes an increase in the selectivity of formation of the product with retention of the initial dioxolane configuration.

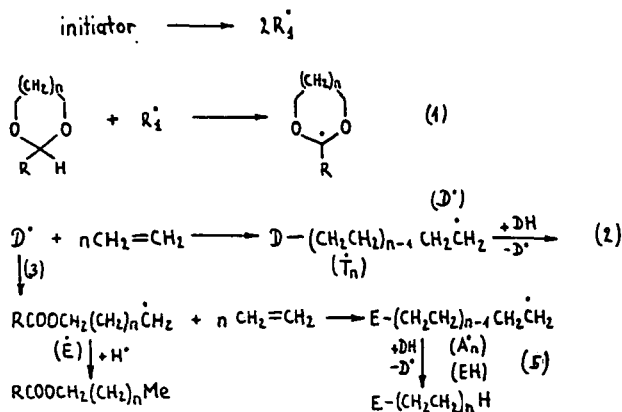
The homolytic addition of cyclic ketals proceeds less selectively and leads to a complex mixture of di- and telomeric ketals.

The telomerization of low olefinic hydrocarbons is a particular case of homolytic addition reactions and, unlike the latter, leads to adducts of the substrate with the monomer containing a few monomeric links.

The radical telomerization of ethylene by cyclic acetals has been studied in a number of works [7]. Thus, in the interaction of 2-methyl-1,3-dioxolane with ethylene in the presence of radical initiators, two series of telomer homologues, 2-methyl-2-alkyl-1,3-dioxolanes and alkyl acetates, are formed in parallel [10].



Other 2-alkyl-1,3-dioxacyclanes in the telomerization with ethylene also form 2,2-dialkyl-1,3-dioxacyclanes and alkyl acrylates in parallel [7, 11].



The initiator radicals (R_1^{\cdot}) split a hydrogen atom of from 1,3-dioxa-cyclane (DH), and consequently 1,3-dioxa-2-cycloalkyl radicals (D^{\cdot}) are formed (reaction 1). The latter takes part in two reactions:

a) addition to the monomer double bond (reaction 2) with the formation of telomeric radicals (\dot{T}_n);

b) monomolecular rearrangement into acyloxyalkyl radicals (\dot{E}) (reaction 3).

Acyloxyalkyl radicals (\dot{E}) split off a hydrogen atom and form the ester (EH), or add to the monomer carbon-carbon double bond and as a result a telomeric radical is formed (\dot{A}_n). The transmission of the chain by the radicals (reactions 5, 6) leads to the formation of telomer homologues of 2-alkyl-1,3-dioxacyclane series (I) and esters (\dot{A}_n).

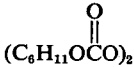
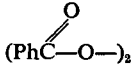
The composition of the mixture of telomer homologues of the T_n series (or A_n) at constant monomer/telogen ratio depends on the reaction temperature. With the increase of the monomer concentration, under otherwise equal conditions, the yields of both high homologues (1,3-dioxacyclanes and esters) increase, while their ratio A_n/T_n does not change [10].

With the increase of the reaction temperature, the yield of linear telomer homologues increases, while the yield of cyclic ones decreases. Hence, the radical telomerization of ethylene by 2-methyl-1,3-dioxolane at 50 °C leads mainly to telomer homologues of cyclic structure (T_n), and at 150 °C 2-methyl-2-alkyl-1,3-dioxanes and alkyl acetates are formed in commensurable amounts (Table II). This is connected with the fact that with the increase of temperature the rate of monomolecular rearrangement of cyclic dialkoxyalkyl radicals \dot{D} increases to a greater extent than the rate of their addition to the monomer. This leads to an increase in the ratio of the stationary concentrations of the radicals $\left(\frac{\dot{E}}{\dot{D}}\right)$ [10].

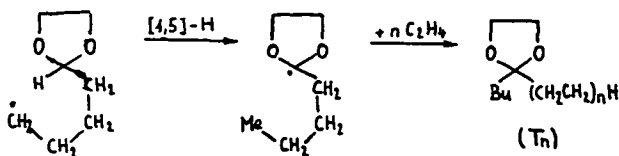
The selectivity of the formation of cyclic (T_n) and linear telomers depends essentially on the cycle dimensions [10]. Under otherwise equal conditions, the yield of telomers of the ester series increases with increase of the cycle dimensions [10].

Table II

Composition of the products of ethylene radical telomerization by 2-methyl-1,3-dioxolane at various temperatures [10]

T °C	Initiator	Molar ratios of telomers in reactions mixture				
		T_1/A_1	T_2/A_2	T_3/A_3	T_4/A_4	T/A
50		40.1	25.1	18.8	16.6	100.0
90		37.3	23.4	14.3	19.9	94.9
		1.8	1.1	0.9	1.3	5.1
15	$(Me)_3COOC(Me)_3$	28.5	22.4	18.5	8.2	77.6
		6.1	4.2	3.8	8.3	22.4

The telomerization of ethylene by cyclic formal (1,3-dioxolane) at 150°C is complicated by the fact that it is accompanied by the rearrangement of the second cyclic telomeric radical with 1,5-migration of the hydrogen atom [12].



This leads to the formation of the third series of telomer homologues: 2-butyl-2-alkyl-1,3-dioxolanes (T_n') [13].

The most important characteristic of the telomerization process is the quotient of the constants of the chain transmission, $C_n = K_{trans}/K_p$ [14], where K_{trans} is the constant of the reaction rate of chain transmission (reaction 5 or 6), C_n is the constant of the reaction rate of chain increase by the radical containing n monomeric units (reactions 2 or 4). Values of C_n found for ethylene telomerization by 1,3-dioxacyclanes are given in Table III.

Table III

Quotient of the constants of chain transmission in the radical telomerization of ethylene by 1,3-dioxacyclanes [11, 13, 15]

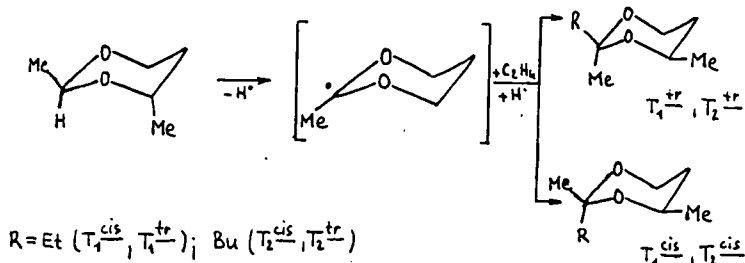
Telogen	T °C	$C_n = K_{trans}/K_p$			
		C_1	C_2	C_3	C_4
	90	0.15	0.1	0.10	0.10
	50	0.22	0.20	0.20	—
	90	0.23	0.23	0.22	—
	120	0.19	0.18	0.20	—
	150	0.23	0.19	0.19	—
	90	0.20	0.23	0.23	0.23
	150	0.23	0.23	0.23	0.23

The given values of C_n show that 1,3-dioxacyclanes are telogens of average activity [7]. As the values $C_n < 1$, the developing radicals react more easily with ethylene than with telogen.

With increase of the temperature from 50 to 150°C, the values C_n are practically unchanged, which testifies to the closeness of the value of the chain increase (2, 4) and continuation (5, 6) reaction activation energies. The values of C_n do not depend on the developing radical (T_n) chain length (n) either; that is, the first radical

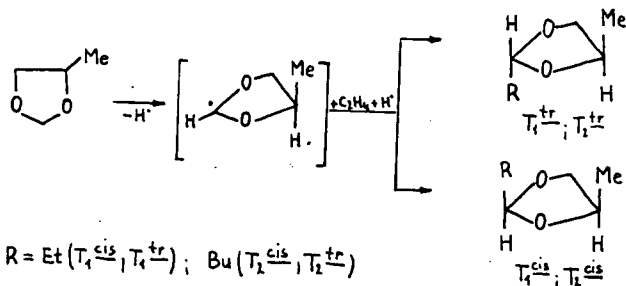
no longer feels the influence of the polar effect from the 1,3-dioxacyclane substituent.

In the radical telomerization of ethylene by 2,4-dimethyl-1,3-dioxane, the parallel formation of stereoisomeric 2,4-dimethyl-2-alkyl-1,3-dioxanes has been found [16]:



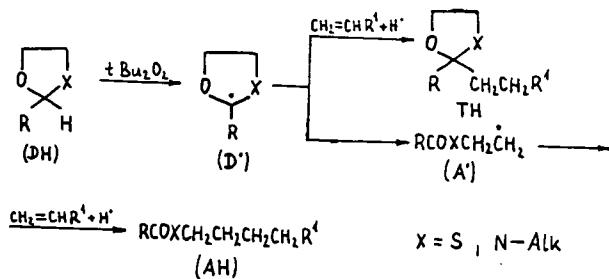
The formation of isomers with axial-equatorial arrangement of the methyl groups ($T_1^{trans}/T_1^{cis} = T_2^{trans}/T_2^{cis} = 3$) is preferred, which is explained by the screening effect of the H^4 and H^6 -axial hydrogen atoms.

The radical telomerization of ethylene by 4-methyl-1,3-dioxolane also leads to the formation of stereoisomeric 4-methyl-2-alkyl-1,3-dioxolanes. Mainly isomers with the *trans*-arrangement of the alkyl substituents are formed $T_1^{trans}/T_1^{cis} = T_2^{trans}/T_2^{cis} = 5:4$ [17].



The effect observed is explained by steric hindrance which coincides with that of the 4- CH_3 -group on D-radical addition to ethylene.

In the interaction of 1,3-diheterocyclanes with terminal olefins, 2-alkyl-1,3-diheterocycloalkanes and the corresponding linear products (thioethers or N,N-dialkylamides) are formed.



This essentially influences the composition of the products of a heteroatomic nature [18, 19]. Thus, in comparison with oxygen, the sulphur atom leads to the formation of adducts with cyclic structure [19], while the N-adducts have a linear structure (Table IV).

Table IV

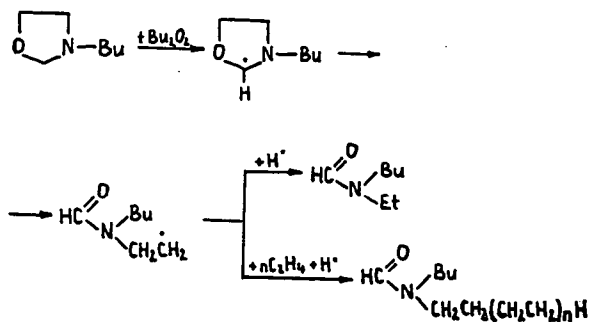
Composition of products of homolytic addition of
1,3-diheterocycloalkanes to 1-hexene [19]

$t = 150^\circ\text{C}$, $[\text{tBu}_2\text{O}_2] = 0.2 \text{ mol/l}$ $[\text{1-hexene}] = 0.5 \text{ mol/l}$

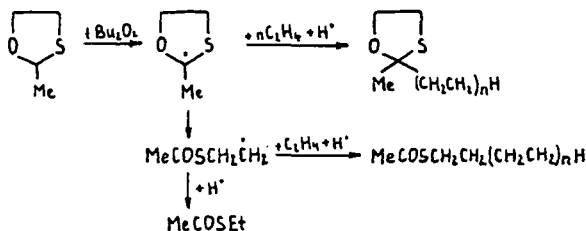
Substrate	Addition products	Yield	Ratio of yields of products with linear and cyclic structures
	 Me-CH(CH ₂ CH ₂ Bu) MeCOOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Bu	3 86	30
	 Et-CH(CH ₂ CH ₂ Bu) EtC(O)N(C ₂ H ₅)C ₆ H ₁₃	8 89	11
	 Me-CH(CH ₂ CH ₂ Bu) MeCOSCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₁₃	65 9	0.14

In [20], studying the homolytic addition of 1-hexene to 3-propyl-1,3-oxazolidine, it has been shown that high pressure leads to cyclic adduct formation; this is connected with the rate decrease of the monomolecular rearrangement of 1,3-oxazo-2-cyclopentyl radicals.

As a result of radical ethylene telomerization, N-butyl-1,3-oxazolidine telomers of the N-butyl-alkyl-formamide series have been discovered [21].

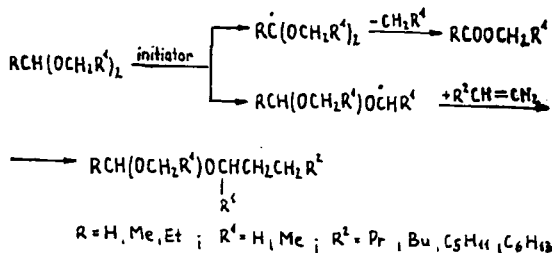


In contrast, radical 2-methyl-1,3-oxathiolane ethylene telomerization results in parallel alkyl acetate and 2-methyl-2-alkyl-1,3-oxathiolane formation; the selectivity of formation of the latter is 3—5 times as high as that of alkyl thioacetates [22], which indicates higher rate of addition of intermediate radicals than rearrangement.



II. Homolytic addition of linear acetals

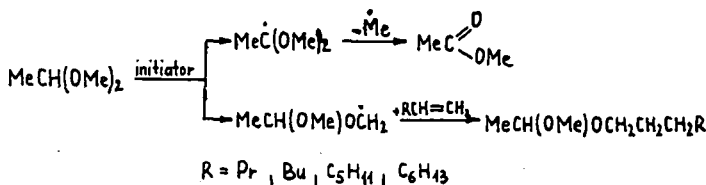
In homolytic addition reactions to carbon-carbon double bonds, the linear 1,1-dialkoxyalkane acetals behave differently from their cyclic analogues. While radical addition of cyclic acetals proceeds mainly at heterocycle positions, 1,1-dialkoxyalkanes in the presence of peroxide initiators give addition products at the α carbon-atom of the alkoxy group [23].



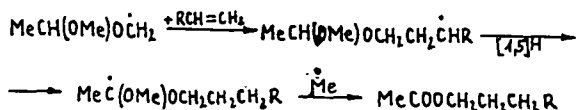
Simultaneous mono- and dialkoxy radical formation from 1,1-dialkoxyalkanes has been proved by EPR [24].

The absence of homolytic addition products of 1,1-dialkoxyalkyl radicals testifies to the fact that their molecular splitting into alkyl radical and ester proceeds rather quicker than their addition to the olefinic double bond.

In the interaction of 1,1-dimethoxyethane with α -olefins, methyl acetate and 1-methoxy-1-alkoxyethanes are formed in an ordinary scheme.



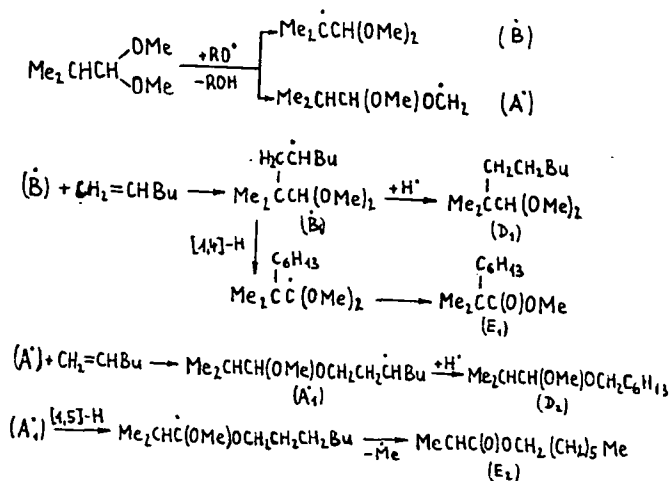
Considerable amounts of alkyl acetates accumulate in the reaction mixture, the formation of which is connected with intermediate radicals rearranging with 1,5-hydrogen atom migration.



Such type of rearrangement has frequently been observed in homolytic processes [25—27].

Data analysis of 1,1-dimethoxyethane addition to various olefins ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$) makes it possible to determine the influence of the size of the alkyl substituent group on the carbon atom which carries the lone electron on the degree of rearrangement of the radical containing alkoxy fragments [23]. The ratio [acetate]/[acetal] characterizing the extent of rearrangement of the radical $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HR}$ with 1,5-H-migration decreases with the increase in molecular mass of the compound (Table V) and for 1-octane is equal to 0.3, *i.e.* 5 times less, than for 1-pentene and 1-hexene. This shows that in $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HR}$ radicals the size of the substituent at the paramagnetic centre determines the rate of rearrangement. It is apparent that short substituents ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) in the transition state do not hamper the rupture of acetal hydrogen in the 1,1-dimethoxyethane molecule. The increase in size of R results in a decrease of the reaction products (Table V). It has been established that the degree of radical rearrangement with 1,5-H-migration is practically unchanged as the process temperature decreases [23].

The radical addition of 1,1-dimethoxy-2-methylpropane to 1-hexene leads to linear acetals (D_1, D_2) and esters (E_1, E_2) [23].



The formation of esters is probably connected with rearrangement of radicals $\dot{\text{A}}_1$ and $\dot{\text{B}}_1$ with 1,5- and 1,4-H-migration, respectively. The decrease in the selectivity

Table V

 Radical addition of 1,1-dimethoxyethane to α -olefins

 T = 150 °C, [tBu₂O₂] = 0.3 % mol, time = 1.5 h

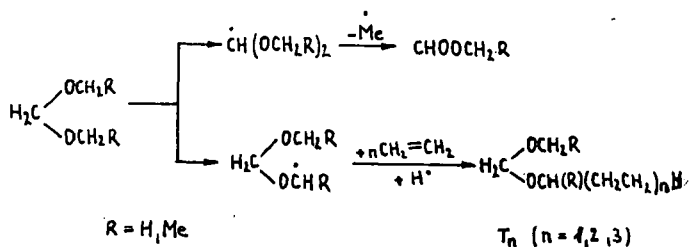
Olefin CH ₂ =CH-R R	Charge, mmol		Conversion, %		Yield*, mol % [MeCH(OMe) OCH ₂ CH ₂ CH ₂ R + MeC(O)OCH ₂ CH ₂ CH ₂ R]
	RCH=CH ₂	MeCH(OMe) ₂	RCH=CH ₂	MeCH(OMe) ₂	
Pr	9.0	74.4	25	10	22 $\left(\frac{62}{38}\right)^{**}$
	9.0	70.0	23	11	24 $\left(\frac{66}{44}\right)$
Bu	8.9	73.3	24	12	19 $\left(\frac{61}{39}\right)$
	9.9	67.5	28	15	20 $\left(\frac{59}{41}\right)$
C ₅ H ₁₁	9.4	63.9	38	21	11 $\left(\frac{42}{58}\right)$
	12.8	64.9	31	25	10 $\left(\frac{45}{55}\right)$
C ₆ H ₁₃	8.9	65.2	61	23	7 $\left(\frac{26}{74}\right)$
	12.0	65.2	53	21	7 $\left(\frac{25}{75}\right)$

* Mol. on reacted olefin

** In brackets is the ratio [acetate]/[acetal] for the same R substituent

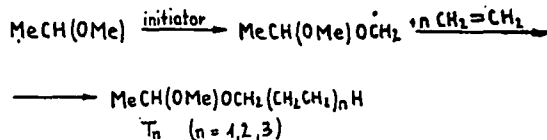
 of formation of ester E₁ with the decrease of the reaction temperature from 150 to 60 °C is caused by an abrupt decrease in the degree of 1,4-hydrogen migration.

Ethylene telomerization products by linear formals are alkyl formates and compounds of the asymmetric series of 1,1-dialkoxymethanes [28, 29].

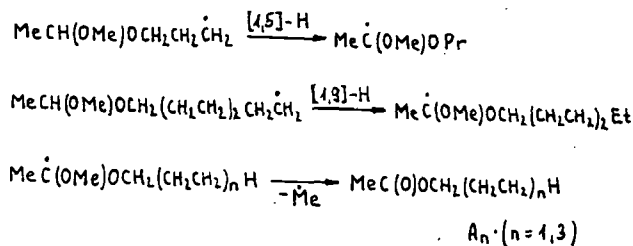


The values of the quotient of the chain transmission constants C_n [29, 30] for linear formals are not large (0.12—0.19) (Table VI), which testifies to the low efficiency of these compounds as chain transmitters in ethylene reactions.

In the telomerization of ethylene by 1,1-dimethoxyethane [31], along with the expected telomer homologues 1-methoxy-1-alkoxyethanes (T_n)



propyl and heptyl acetates are obtained. The formation of the latter may be explained by the scheme, including radicals rearranging with 1,5- and 1,9-hydrogen migration:



The absence of amyl acetate from the reaction products (A_2) is probably connected with the fact that radical \dot{T}_2 does not isomerize with 1,7-hydrogen migration, which is probably connected with the fact that the seven-membered cyclic configuration of the transition state is not favoured energetically.

It has been established that the decrease of the reaction temperature from 150 to 60 °C leads to the disappearance of 1,9-H-migration; at the same time, the 1,5-H-atom transition takes place rather well at 60 °C [23].

Propylene telomerization occurs analogously with 1,1-dimethoxyethane [32].

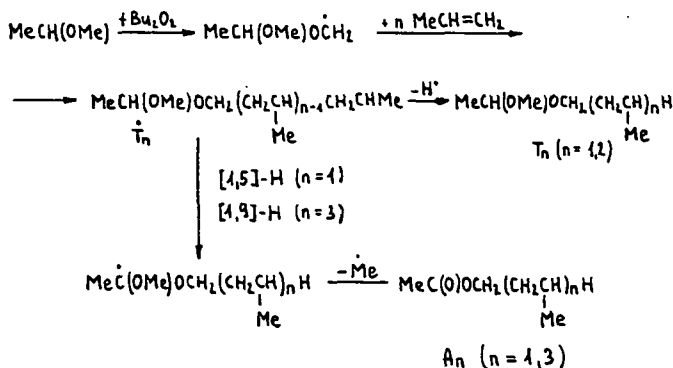


Table VI
Ethylene telomerization by dimethoxymethane
 $T=150^\circ\text{C}$, $[t\text{Bu}_2\text{O}_2]=0.2\text{ mol}\%$, time=30 min.

S initial* mmol	M initial* mmol	K_m^* mol, %	$\left(\frac{M}{S}\right)_{\text{av.}}$	Content of telomer homologues with monomeric units, mol %				C_1	C_2	C_3	Yield, weight** %	
				T_1	T_2	T_3	$T_{n>3}$				$\sum_{n=1}^{\infty} T_n$	ΣY_m
58.4	6.4	36	0.09	43.3	28.3	15.6	12.8	0.07	0.09	0.11	30.8	69.2
61.0	10.4	40	0.13	44.2	28.7	12.6	14.5	0.11	0.14	0.11	27.6	72.4
66.2	18.2	41	0.22	37.4	23.5	12.5	26.6	0.13	0.13	0.11	44.5	55.5
66.4	23.6	25	0.31	46.2	24.4	12.4	27.0	0.17	0.19	0.14	42.5	57.5
49.4	25.5	22	0.46	20.1	20.0	13.9	46.0	0.11	0.15	0.14	51.2	48.8
53.0	30.4	21	0.52	17.5	16.1	12.4	54.0	0.11	0.12	0.12	51.4	48.6

Average arithmetical values of constants: $C_{\text{av.}}$

Average arithmetical error

0.11 0.14 0.12

± 0.02 ± 0.02 ± 0.01

* $M_{\text{init.}}$, $S_{\text{init.}}$ = initial amounts of monomer and telogen; K_m = monomer conversion.

** yield of T_n telomers and Y_m hydrocarbons for the sum of identified products till T_3 .

However (in contrast to ethylene), non-rearranged asymmetric acetal T_3 is not formed, which testifies to the full rearrangement of the developing radical \dot{T}_3 with 1,9-H-migration. This is explained by a favourable combination of polar factors: the nucleophilic radical formed in the transition state attacks the electrophilic part of the radical, including the mobile hydrogen atom.

In the reaction of isobutylene with 1,1-dimethoxyethane, products containing two or more isobutylene members are not found. This is explained [23] by a combination of unfavourable steric factors in the growth stage. At the same time, for radical reactions with isobutylene, allyl chain rupture and cross-recombination of the radicals produced are characteristic, which has an essential influence on the character of the reaction products.

References

- [1] *Hartgerink, G. W., L. C. J. Van Der Laan, J. B. Engberts, Th. I. De Boer*: *Tetrahedron* **27**, 4323 (1971).
- [2] *Zorin, V. V., S. S. Zlotskii, A. V. Ilyasov, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Org. Khim.* **13**, 2430 (1977).
- [3] *Rakhmankulov, D. L., S. S. Zlotskii*: *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1977**, 1011.
- [4] *Uzikova, V. N.*: Diss. kand. khim. nauk, Ufa, Bash. GU, 1976.
- [5] *Lalande, R., B. Maillard, M. Cazaux*: *Tetrahedron Lett.* **1964**, 745.
- [6] *Maillard, B., M. Cazaux, R. Lalande*: *Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 1368.
- [7] *Rakhmankulov, D. L., R. A. Karakhanov, S. S. Zlotskii, E. A. Kantor, U. B. Imashev, A. M. Syrkin*: *Itogi nauki i tekhniki: tekhnologiya organicheskikh veshchestv*, tom 5. Moskva, 1979, VINITI, p. 205.
- [8] *Rakhmankulov, D. L., S. S. Zlotskii, V. N. Uzikova, G. Ya. Estrina*: *Zh. Org. Khim.* **11**, 2223 (1975).
- [9] *Kobayashi, S. O., O. Simamura*: *J. Chem. Soc. Japan*, **1973**, 695.
- [10] *Nayanov, V. P.*: Diss. kand. khim. nauk, Ufa, Bash. GU, 1975.
- [11] *Nayanov, V. P., S. S. Zlotskii, V. V. Zorin, A. B. Terent'ev, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Org. Khim.* **12**, 1398 (1976).
- [12] *Nayanov, V. P., V. V. Zorin, A. B. Terent'ev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Org. Khim.* **12**, 461 (1976).
- [13] *Nayanov, V. P., V. V. Zorin, A. B. Terent'ev, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Prikl. Khim.* **48**, 2773 (1975).
- [14] *Mayo, R. F.*: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3689 (1948).
- [15] *Nayanov, V. P., S. S. Zlotskii, V. V. Zorin, A. B. Terent'ev, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Prikl. Khim.* **49**, 2496 (1976).
- [16] *Zorin, V. V., S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Org. Khim.* **12**, 2972 (1976).
- [17] *Zorin, V. V., S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Org. Khim.* **14**, 208 (1978).
- [18] *Lapshova, A. A., V. V. Zorin, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Org. Khim.* **16**, 1251 (1980).
- [19] *Batyrbaev, N. A., V. V. Zorin, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Org. Khim.* **17**, 1935 (1981).
- [20] *Lapshova, A. A., V. V. Zorin, G. A. Stashina, S. S. Zlotskii, V. M. Shulin, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Org. Khim.* **17**, 843 (1981).
- [21] *Germash, A. V., V. V. Zorin, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, A. V. Terent'ev*: *Zh. Org. Khim.* **17**, 2454 (1981); **18**, 545 (1982).
- [22] *Germash, A. V., V. V. Zorin, S. V. Nikolaeva, S. S. Zlotskii, A. B. Terent'ev, D. L. Rakhmankulov*: *Zh. Org. Khim.* **18**, 2328 (1982).
- [23] *Safiev, O. G.*: Diss. kand. khim. nauk, Ufa, UNI, 1980.
- [24] *Zorin, V. V., V. F. Shuvalov, A. P. Moravskii, S. M. Kalashnikov, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov*: *Dokl. AN SSSR* **246**, 1144 (1979).
- [25] *Nonhebel, D. C., J. C. Walton*: *Khimiya svobodnykh radikalov*, Moskva, 1977. Mir.
- [26] *Kochi, J. K.*: *Advances in Free Radical Chemistry*, Vol. 5, London—New York, 1975, Chapter 4.
- [27] *Pryor, U. V.*: *In: Svobodnye radikaly*. Moskva, 1970. Atomizdat.
- [28] *Safiev, O. G., U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, A. B. Terent'ev*: *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.* **1978**, 2786.

- [29] Safiev, O. G., V. V. Zorin, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, A. B. Terent'ev, D. L. Rakhmankulov: Zh. Prikl. Khim. **1980**, 1415.
- [30] Safiev, O. G., V. V. Zorin, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, A. B. Terent'ev, D. L. Rakhmankulov: Zh. Org. Khim. **16**, 1388 (1980).
- [31] Safiev, O. G., U. B. Imashev, A. B. Terent'ev: Izv. AN SSSR, Ser. Khim. **1979**, 2499.
- [32] Safiev, O. G., U. B. Imashev, A. B. Terent'ev: Izv. AN SSSR, Ser. Khim. **1980**, 1590.

ГОМОЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД

Д. Л. Рахманкулов, В. В. Зорин, О. Г. Шапиев, С. С. Злотский и М. Барток

Органические радикалы со свободным электроном на углеродном или кислородном атоме селективно атакуют метильные или метинные группы, присоединенных к двум гетероатомам в циклических и линейных ацеталей, что приводит к образованию соответствующих диалкоксалкильных радикалов. Последние обладают высокой реакционной способностью и принимают участие в различных превращениях. В обзоре рассмотрены результаты работ, относящихся к реакциям присоединения подобных радикалов к различным ненасыщенным соединениям.



ПОВЕДЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ ТЕТРАГИДРОФУРФУРОЛА В РАСТВОРАХ СУПЕРКИСЛОТ

Р. А. КАРАХАНОВ, М. Р. СКУРКО, О. М. РАМАЗАНОВ
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

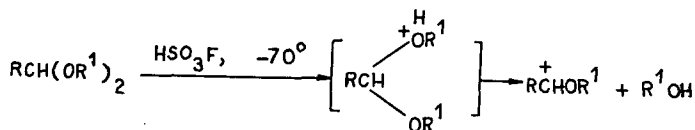
Е. А. КАНТОР
Уфимский нефтяной институт, Уфа

М. БАРТОК, И. БУЧИ
Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступил в редакцию 26 мая 1983 г.)

Методом ПМР спектроскопии показано, что при взаимодействии линейных ацеталей тетрагидрофурфуrolа с HSO_3F при -70°C происходит отщепление спирта, образование и последующая изомеризация алкокси-(2-тетрагидрофурил) карбениевых ионов в 2-алкокси-метил-2-тетрагидрофурилкарбениевые. Циклические ацетали в этих условиях претерпевают расщепление диоксацикла с образованием 2-оксиалкил-2-тетрагидрофурилкарбениевых ионов.

Ранее было изучено превращение линейных [1—5] и циклических [6] ацеталей под действием суперкислот. Было установлено, что в 96—100% серной кислоте происходит протонирование ацеталей по одному из кислородных атомов и отщепление молекулы спирта с образованием алкоксикарбениевых ионов [2, 3].



Тот же процесс протекает при растворении ацеталей в HSO_3F при -70° [1, 4—7]. Образующиеся алкоксикарбениевые ионы, не имеющие заместителей при карбениевом атоме углерода, достаточно устойчивы в HSO_3F в интервале температур $-70 \div 30^\circ\text{C}$. В ряде случаев, доказана возможность 1,3-гидридного переноса с образованием изомерного иона [5, 7].

В настоящей работе методом ПМР исследовано поведение ацеталей тетрагидрофурфуrolа в среде HSO_3F .

Методика исследования

Спектры ПМР записывали на спектрометре «Tesla BS-497» (стабилизация по ГМДС в капилляре). Ацетали I—IV получены по известному методу [8]. Из охлажденных до -70°C индивидуальных веществ готовили 20% растворы I—IV в HSO_3F , 2—3 минуты перемешивали в токе Ar, после чего записывали спектры. В качестве внутреннего стандарта использовали CH_2Cl_2 (5,33 м.д.). Для записи спектров чистых соединений I—IV готовили 10% раствор ацеталей в CCl_4 .

Результаты и обсуждение

На примере диметилацетали ТГФА (I) рассмотрены изменения, происходящие с ацеталами в HSO_3F . Спектр индивидуального соединения I состоит из четырех групп сигналов: дублета ацетального протона (4,09 м.д., $J=5,0$ Гц), двух синглетов метильных групп CH_3 с хим. сдвигами 3,35 и 3,32 м.д. (неэквивалентность метильных групп связана вероятно, с влиянием хирального 2C атома) мультиплета групп αCH и αCH_2 с центром при 3,70 м.д. и мультиплета двух βCH_2 групп (1,80 м.д.) тетрагидрофуранового кольца. В растворе HSO_3F происходит изменение спектра (Рис. I). Появление в спектре I двух наложив-

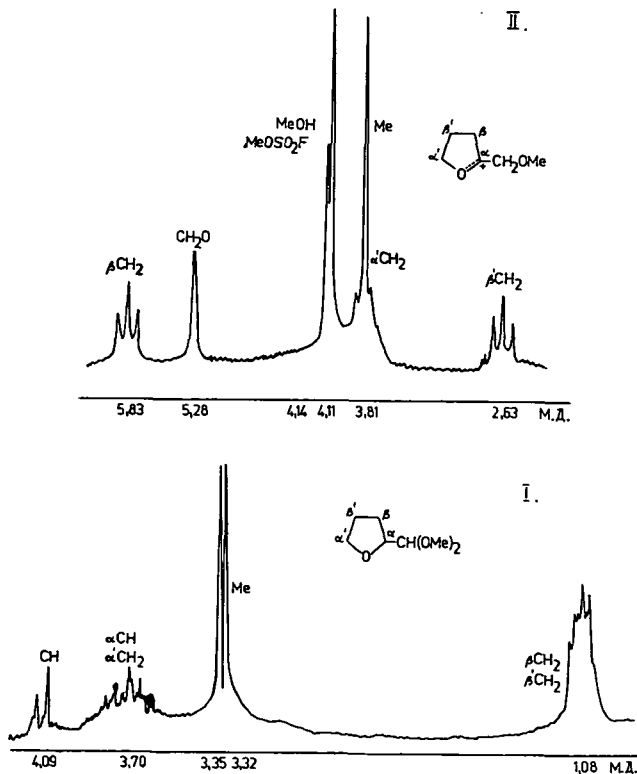
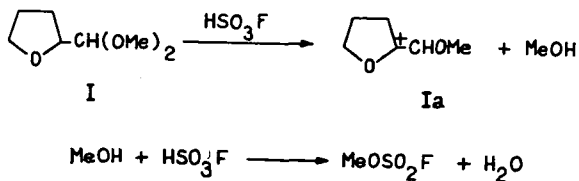
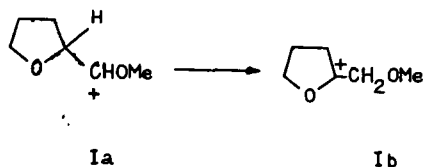


Рис. 1.

шихся синглетов при 4,14 и 4,11 м.д. указывает на присутствие в растворе CH_3OH и $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ [5], образование которых может происходить по следующей схеме:



Структура остальных сигналов не соответствует иону Ia, для которого следовало ожидать синглет протонов метильной группы при 5,00—5,20 м.д. и дублет метинового протона при 9,00—10,00 м.д. Структура сигналов протонов тетрагидрофуранового цикла в Ia должна была остаться такой же, как и в исходном соединении I, но сместиться в более слабое поле на 0,30—1,00 м.д. Анализ спектров I—IV и образующихся из них ионов (табл., рис.) указывает на существование ионов Ib—IVb, изомерных ожидаемым Ia—IVa, образовавшихся, очевидно, за счет 1,2-гидридного перемещения:



Этот факт согласуется с установленной ранее способностью алкилкатионов к изомеризации с 1,2-миграцией анионов водорода [8, 9].

Так, триплет с химическим сдвигом 5,83 м.д. соответствует 3CH_2 группе, триплет при 3,81 м.д. — 5CH_2 группе, а квинтет при 2,64 м.д. — 4CH_2 группе тетрагидрофуранового кольца; синглет с хим. сдвигом 5,28 м.д. указывает на CH_2 группу, связанную с метоксильной группой, в то время как метильная группа проявляется в виде синглета при 3,81 м.д. Изучение спектра Ib в интервале температур $-70 \div 20^\circ\text{C}$ показало, что его характер не изменяется. Это указывает на то, что под действием HSO_3F переход I → Ia → Ib происходит уже при -70° , т.е. на стадии приготовления раствора. Аналогичная изомеризация имеет место и при растворении в HSO_3F других исследованных ацеталей (I—III) с образованием соответствующих спиртов, алкулфторсульфатов и алкокси-(2-тетрагидрофурил) карбениевых ионов.

При выдерживании раствора II в HSO_3F на воздухе в спектре наблюдается появление дополнительного синглетного сигнала при 5,76 м.д., что, очевидно, связано с частичным гидролизом Pв до иона Pс:

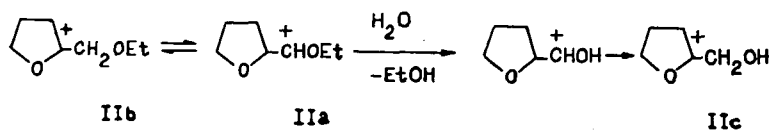
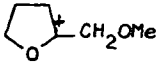
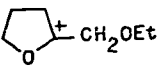
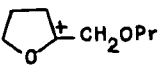
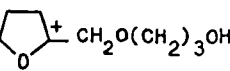
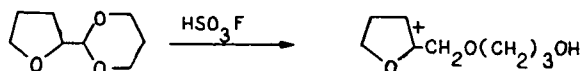


Таблица I

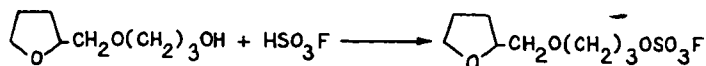
Параметры ЯМР ^1H спектров ацеталей тетрагидрофурурола во фторсульфоновой кислоте

№ соединения	Алкоксиарбениевые ионы ацеталей	Т °С	Хим. сдвиги, δ м.д. и КССВ (Г Гц)							
			тетрагидрофурановый цикл			Ацетальная часть				
			βCH_2	βCH_2	αCH_2	2CH ₂	3CH ₂	4CH ₂	5CH ₂	CH ₃
I		-70	5.83	2.63	3.84	5.37	—	—	—	3.84
		20	5.83 (8.0)	2.63 (8.0)	3.81	5.28	—	—	—	3.81
II		-70	5.84	2.64	3.81	5.48	4.28	—	—	1.54
			(8.0)	(8.0)	(7.8)	5.36	4.11 (7.0)	—	—	1.41 (7.0)
III		-70	5.85 (8.0)	2.64 (8.0)	3.80 (8.0)	5.46	4.10 (6.0)	1.88	—	1.00 (6.0)
IV		-70	5.83	2.63	3.81	5.35	4.20	2.33	4.73	—
		20	(8.0)	2.64 (8.0)	3.84 (8.0)	5.19	3.97 (6,5)	2.29 (6,5)	4.64 (6,5)	—

Подтверждением может служить увеличение интенсивности синглета при 5,76 м.д. и уменьшение синглета при 5,28 м.д. Кроме того, в спектре наблюдается дополнительное расщепление сигнала 3,4 и 5CH₂ групп тетрагидрофуранового кольца, поскольку их сигналы в Пс отличаются от таковых в Пв на 0,03—0,06 м.д. Наблюдаемые в спектре Пв квадруплеты при 4,65 и 4,57 м.д. принадлежат протонам метиленовой группы, а триплет с 1,46 м.д. и $J=7,0$ Гц — метильной группе этилового спирта и этилфторсульфата соответственно. В спектре Шв сигналы с параметрами 4,51 м.д. ($J=6,0$ Гц), 1,88 м.д., 1,04 м.д. ($J=6,0$ Гц) принадлежат протонам пропилового спирта. Изучение спектра 2-(2-тетрагидрофурил)-1,3-диоксана (IV) при -70°C позволило установить возможность протекания изомеризации, сопровождающейся раскрытием гетероцикла:



Увеличение температуры раствора IV в HSO_3F приводит к некоторому смещению сигнала протонов метиленовой группы, связанной с гидроксилом, очевидно, за счет взаимодействия с кислотой:



Литература

- [1] Ахматдинов, Р. Т., Е. А. Кантор, У. Б. Имашев, Я. Б. Ясман, Д. Л. Рахманкулов, Р. А. Караханов: ДАН СССР **252**, 622 (1980).
- [2] Mc Clelland, R. A., M. Ahmad: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 7027 (1978).
- [3] Ramsay, B. S., R. W. Taft: J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3058 (1966).
- [4] White, A. M., A. Olah: J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2943 (1969).
- [5] Ахматдинов, Р. Т., Е. А. Кантор, У. Б. Имашев, Я. Б. Ясман, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Химии **17**, 718 (1981).
- [6] Ахматдинов, Р. Т., Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов: В сб. «Основной органический синтез и нефтехимия». Л., вып. 12, 99 (1979).
- [7] Ахматдинов, Р. Т., Е. А. Кантор, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Химии **17**, 478 (1981).
- [8] Реутов, О. А., Т. Н. Шаткина: ДАН СССР. **133**, 606 (1960).
- [9] Бундель, Ю. Г., И. Ю. Левина, И. Р. Прохоренко, О. А. Реутов: ДАН СССР **188**, 348 (1969).

TRANSFORMATION OF TETRAHYDROFURFUROL ACETALS WITH SUPERACIDS

R. A. Karakhanov, M. R. Skurko, O. M. Ramazanov, E. A. Kantor, M. Bartók and I. Bucsí

It was demonstrated by means of ^1H -NMR that the reaction of the open-chain acetals of tetrahydrofurfurol with HSO_3F at -70°C involves alcohol elimination, the formation of alkoxy-(2-tetrahydrofuryl) carbene ions, and the subsequent isomerization of these to 2-alkoxymethyl-2-tetrahydrofuryl carbene ions. In the case of the corresponding cyclic acetals under similar conditions, the dioxacycloalkane skeleton undergoes splitting and 2-oxoalkyl-2-tetrahydrofuryl carbene ions are formed.



SYNTHESIS OF DESGLYCINAMIDE-VASOPRESSIN ANALOGUES

By

M. TÓTH, L. BALÁSPIRI, T. BALÁZS, K. KOVÁCS, F. A. LÁSZLÓ

Institute of Medical Chemistry, and Endocrinology Unit,
First Department of Medicine, University Medical School of Szeged, Szeged, Hungary

(Received 23rd May, 1983)

Syntheses are reported for three analogues of vasopressin in which the C-terminal glycinamide moiety has been deleted from the parent hormones. All three analogues have been synthesized by the solid-phase method, and purified by gel filtration in two steps.

Vasopressin and other neurohypophyseal peptides influence memory and learning processes. Structure-activity studies in the pole-jumping avoidance test revealed that arginine-vasopressin (AVP) is the most potent peptide, followed by lysine-vasopressin (LVP) [1, 2]. Removal of the C-terminal glycinamide (dGAVP and dGLVP) decreases the potency by approximately 50 per cent [3]. Such peptides have practically no classical endocrine activities (e.g. blood pressure, antidiuresis and ACTH release) [4]. These findings indicate a dissociation between the endocrine and behavioural effects of neurohypophyseal hormones. DGLVP has been isolated from porcine pituitary glands [5]. These results have started a search for vasopressin analogues that influence learning and memory, but do not cause water retention as do LVP, AVP and some of their analogues.

In this paper we describe the synthesis of three (9-desglycinamide)-vasopressin analogues. The synthesized analogues are shown in Fig. 1.

The peptides were prepared by the general stepwise solid-phase method on chloromethylated polystyrene resin [6], as applied in the synthesis of oxytocin [7, 8]. At the end of the synthesis, the fully protected peptides were cleaved by alcoholysis from the solid support [9, 10], instead of the rather drastic cleavage with HBr/TFA or HF. This resulted in protected peptide esters, which were hydrolyzed with NaOH in DMF/pyridine to give protected octapeptides with a C-terminal free carboxyl groups. After the hydrolysis racemization was not detected.

All three protected octapeptides were deblocked with Na in liquid ammonia [11], using some modifications as described by MANNING ET AL. [12]. The linear compounds were oxidatively cyclized with aqueous $K_3[Fe(CN)_6]$ [13]. The cyclized analogues were desalted and purified by gel filtration on a Sephadex G-15 column in two steps [14]. The schematic synthesis of dGAVP is shown in Fig. 2.

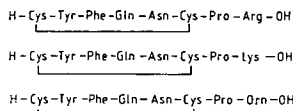


Fig. 1

The final peptides were pure on different TLC systems, and the amino acid compositions were confirmed by amino acid analysis.

The physical data on the three analogues are summarized in Table I.

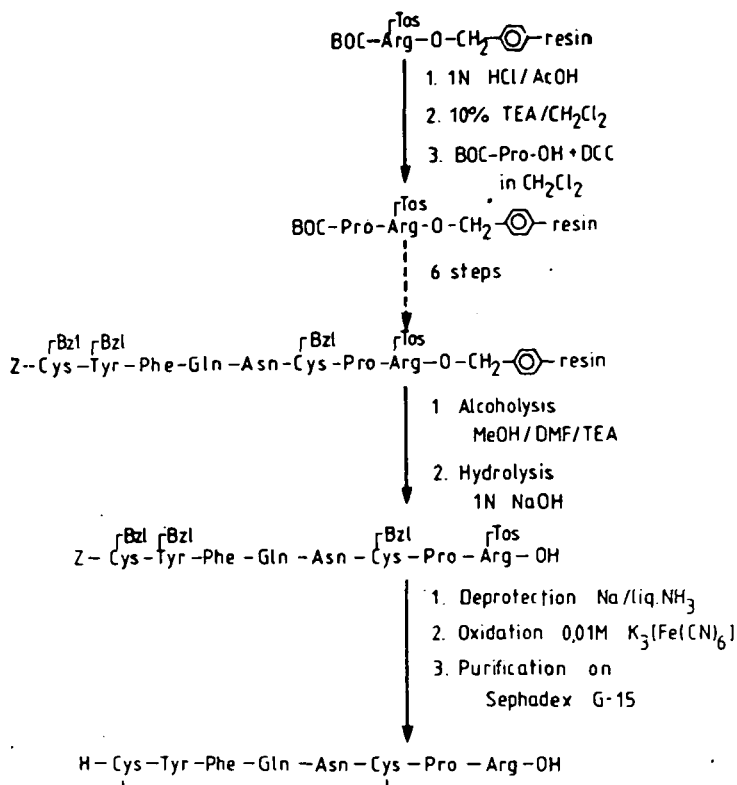


Fig. 2

Experimental

Melting points were determined on a PHMK (VEB Analytik Dresden) apparatus and are uncorrected. Optical rotations were measured with a Carl Zeiss polarimeter (Polamat A). Amino acid analyses were performed using a Czechoslovak AAA 881 analyzer. Peptide samples were hydrolyzed during 24 h in 6N HCl at 110 °C in vacuum-sealed tubes.

Thin-layer chromatography (TLC) was carried out on Merck precoated silica gel plates (Kieselgel 60). The following solvent systems were used: A, 1-butanol-acetic acid-water (4:1:1, v/v); B, 1-butanol-pyridine-acetic acid-water (30:20:6:24, v/v); C, chloroform-methanol (7:3, v/v). Ninhydrin, TMD and iodine vapour were used for detection. Solvents and reagents used for solid-phase synthesis were of analytical grade and were distilled immediately prior to use.

Table I
Physical data on the synthesized analogues

Peptide	Yield %	Mol. weight	Formula	Melting point. °C	$[\alpha]_D^{25}$ (c=1, DMF)	A	R _F B	C	Tyr	Phe	Glu	Asp	Cys	Pro	X
prot. dGAVP-OMe (1)	40	1602.9	C ₈₁ H ₉₅ O ₁₆ N ₁₃ S ₃	195—197	-36.5°	0.66	0.76	—							
prot. dGAVP-OH (2)	74	1588.9	C ₈₀ H ₉₃ O ₁₆ N ₁₃ S ₃	162—165	-35.4°	0.60	0.64	—	0.78	0.92	1.02	1.08	1.75*	1.01	1.00
dGAVP (3)	37	1029.1	C ₄₄ H ₆₄ O ₁₂ N ₁₃ S ₂	—	—	0.20	0.49	—	0.80	0.95	1.05	1.10	0.75	1.10	1.00
prot. dGLVP-OMe (4)	30	1574.9	C ₈₁ H ₉₅ O ₁₆ N ₁₁ S ₃	210—213	-39.1°	0.71	0.72	0.90							
prot. dGLVP-OH (5)	90	1560.9	C ₈₀ H ₉₃ O ₁₆ N ₁₁ S ₃	155—157	-40.8°	0.65	0.62	—	0.68	0.90	0.98	1.00	1.65*	1.07	1.02
dGLVP (6)	32	1001.1	C ₄₄ H ₆₄ O ₁₂ N ₁₁ S ₂	—	—	0.15	0.45	—	0.76	1.20	1.06	1.00	0.75	1.09	1.06
prot. dGOVP-OMe (7)	67	1560.9	C ₈₀ H ₉₃ O ₁₆ N ₁₁ S ₃	197—200	-35.7°	0.71	0.76	0.90							
prot. dGOVP-OH (8)	72	1546.9	C ₇₉ H ₉₁ O ₁₆ N ₁₁ S ₃	160—165	-27.2°	0.47	0.63	—	0.72	1.00	0.91	1.08	1.48*	1.20	0.74
dGOVP (9)	35	987.1	C ₄₃ H ₆₂ O ₁₂ N ₁₁ S ₂	—	—	0.12	0.42	—	0.80	1.18	0.89	1.00	0.60	1.10	1.08

* S-Bzl-Cys

X Arg, Lys or Orn

Z-Cys(Bzl)-Tyr(Bzl)-Phe-Gln-Asn-Cys(Bzl)-Pro-Arg(Tos)-OMe (1)

The solid-phase synthesis procedure conformed to that described previously [6]. 1% Chloromethylated resin (Bio Beads Sx-1) was esterified with Boc-Arg(Tos)-OCs to an incorporation of 0.18 mmol/g resin [15]. 1.8 g Boc-Arg(Tos)-resin (0.32 mmol of Arg) was elongated. Seven cycles of deprotection, neutralization and coupling were carried out with the following protected amino acid derivatives; Boc-Pro, Boc-Cys(Bzl), Boc-Asn, Boc-Gln, Boc-Phe, Boc-Tyr(Bzl) and Z-Cys(Bzl) with coupling in the final step. All coupling reactions were carried out by DCC in CH₂Cl₂ [16], except in the cases of Asn and Gln which reacted as the nitrophenyl ester derivatives [17] in DMF. These couplings being facilitated by the addition of HOBT [18].

At the end of the synthesis the protected peptide resin (2.1 g) were washed out of the reaction vessel with CH₂Cl₂, MeOH, Et₂O and dried *in vacuo*.

1.97 g of the protected octapeptide-resin was suspended in 25 ml of DMF, 25 ml of MeOH and 11 ml of TEA [9, 10]. The mixture was stirred at 45 °C for 24 h. The resin was filtered and was washed with warm DMF (2×25 ml). The resin was retreated by the same procedure for another 24 h, filtered and washed again with DMF (2+25 ml) and MeOH (25 ml). The filtrates were combined and evaporated *in vacuo*. The oil residue was dissolved in AcOH (4 ml) and the protected octapeptide methyl ester was precipitated by the addition of EtOH. The crude product was reprecipitated from DMF-EtOH-Et₂O to give (1) (0.197 g).

Z-Cys(Bzl)-Tyr(Bzl)-Phe-Gln-Asn-Cys(Bzl)-Pro-Arg(Tos)-OH (2)

150 mg of protected octapeptide-OMe (1) was dissolved in 1 ml of pyridine and 0.5 ml of DMF. The pH was adjusted to 9–10 with 1 N NaOH and the mixture was stirred for 10 h. The pH was then adjusted to 7 with 1 N HCl and the protected octapeptide was precipitated. Removal of the solvents *in vacuo*, followed by trituration with Et₂O and drying *in vacuo* over P₂O₅, gave the protected octapeptide (2) (110 mg).

(9-desglycinamide)-arginine-vasopressin (dGAVP) (3)

The protected octapeptide (2) was deblocked by the sodium-liquid ammonia procedure [8, 13]. 100 mg of (2) was dissolved in 180 ml of boiling NH₃, freshly distilled over Na. Fresh Na stick was introduced into the solution until a light-blue colour persisted for 30 sec, 0.5 ml of acetic acid was added to discharge the colour. The solution was evaporated and N₂ was passed through the flask. The residue was dissolved in 50 ml of 20% AcOH and quickly poured into 1000 ml of ice-cold water. The pH of the solution was adjusted to 7 with NH₄OH, and 0.01 N K₃[Fe(CN)₆] was added with stirring until a yellow colour persisted (12 ml). The yellow solution was stirred for further 30 min, and than for 20 min with the anion-exchange resin (Amberlyst A 26 Cl⁻ form) to remove ferrocyanide and excess ferricyanide ions. The resin was removed by filtration and washed with 100 ml of water. The combined filtrate and washings were lyophilized. The resulting material was desalted on a Sephadex G-15 column (110×2.5 cm), with elution with 50% AcOH at a flow rate of 8 ml/h. The eluate was fractionated, and monitored for absorbance at 277 nm. The fractions were checked by TLC, pooled and lyophilized, and the residue was further desalted by gel filtration on a Sephadex G-15 column (100×1.6 cm), with elution with 0.2 N AcOH at a flow rate of 4 ml/h. The peptide was eluted in a single peak. The lyophilization of these fractions yielded the pure dGAVP (3) as a white powder (24 mg).

Z-Cys(Bzl)-Tyr(Bzl)-Phe-Gln-Asn-Cys(Bzl)-Pro-Lys(Tos)-OMe (4)

4.3 g of the protected octapeptide resin was obtained as described above, using 3.5 g Boc-Lys(Tos)-resin containing 0.55 mmol of Boc-Lys(Tos)-OH per g resin. The protected octapeptide methyl ester (4) was cleaved from 3 g of the resin in the manner detailed above for (1): yield 620 mg of (4).

Z-Cys(Bzl)-Tyr(Bzl)-Phe-Gln-Asn-Cys(Bzl)-Pro-Lys(Tos)-OH (5)

200 mg of the protected octapeptide methyl ester (4) was hydrolyzed with NaOH in DMF/pyridine as for (2), to give 178 mg of (5).

(9-desglycinamide)-lysine-vasopressin (dGLVP) (6)

100 mg of the protected octapeptide (5) was reduced with sodium in liquid ammonia, reoxidized, deionized and purified in two steps on Sephadex G-15 as for (3): yield 20 mg of (6).

Z-Cys(Bzl)-Tyr(Bzl)-Phe-Gln-Asn-Cys(Bzl)-Pro-Orn(Tos)-OMe (7)

2.8 g of the protected octapeptide resin was obtained as described above, using 2 g of Boc-Orn(Tos)-resin containing 0.52 mmol of Boc-Orn(Tos)-OH per g resin. The protected octapeptide methyl ester (7) was cleaved from 2.5 g of the resin in the manner detailed above for (1): yield 940 mg of (7).

Z-Cys(Bzl)-Tyr(Bzl)-Phe-Gln-Asn-Cys(Bzl)-Pro-Orn(Tos)-OH (8)

400 mg of the protected octapeptide methyl ester (7) was hydrolyzed with NaOH in DMF/pyridine as for (2), to give 285 mg of (8).

(9-desglycinamide)-ornithine-vasopressin (dGOVP) (9)

100 mg of the protected octapeptide (8) was reduced with sodium in liquid ammonia, reoxidized, deionized and purified in two steps on Sephadex G-15 as for (3): yield 22 mg of (9).

Abbreviations: DMF: Dimethylformamide
TEA: Triethyl amine
DCCI: Dicyclohexylcarbodiimide
TMD: N, N, N', N'-tetramethyl-4, 4' diamino-diphenylmethane
ACOH: Acetic acid

Acknowledgements

Thanks are due to Mr. R. Ferenczi for the amino acid analyses, to Mrs. É. Piros for the optical rotation measurements, and to Mr. I. Nógrádi for technical assistance.

References

- [1] *De Wied, D. and W. H. Gispen:* In: Peptides in Neurobiology (Ed.: H. Gainer), pp. 397—448, Plenum Press, New York (1977).
- [2] *Van Ree, J. M., B. Bohus, D. H. G. Versteeg and D. de Wied:* Biochem. Pharm. **27**, 1973 (1978).
- [3] *De Wied, D.:* Acta Physiol. Pol. **28**, 77 (1977).
- [4] *De Wied, D., H. M. Greven, S. Lange and A. Witter:* Brit. J. Pharmacol **45**, 118 (1972).
- [5] *Lande, S., A. Witter and D. De Wied:* J. Biol. Chem. **246**, 2058 (1971).

- [6] Merrifield, R. B.: J. Amer. Chem. Soc. 85, 2149 (1963).
- [7] Manning, M.: J. Amer. Chem. Soc. 90, 1348 (1968).
- [8] Manning, M., E. Coy and W. H. Sawyer: Biochemistry, 9, 3925 (1970).
- [9] Beyermann, H. C., H. Hindriks and E. W. B. Dedeer: Chem. Comm. 1668 (1969).
- [10] Blake, J. J., R. W. Crooks and C. H. Li: Biochemistry 9, 2071 (1970).
- [11] Du Vigneaud, V., C. Ressler, J. M. Swan, P. G. Katsoyannis and C. W. Roberts: J. Amer. Chem. Soc. 76, 3115 (1954).
- [12] Manning, M., B. Lammeck, A. M. Kolodziejczyk, J. Seto and W. H. Sawyer: J. Med. Chem. 24, 701 (1981).
- [13] Hope, D. B., V. V. S. Murti and V. du Vigneaud: J. Biol. Chem. 237, 1563 (1962).
- [14] Manning, M., T. C. Wu and J. W. M. Baxter: J. Chromatogr. 38, 396 (1968).
- [15] Gisin, B. F.: Helv. Chim. Acta 56, 1476 (1973).
- [16] Sheehan, J. C. and G. P. Hess: J. Amer. Chem. Soc. 77, 1067 (1955).
- [17] Bodanszky, M. and V. du Vigneaud: J. Amer. Chem. Soc. 81, 5688 (1959).
- [18] König, W. R. and R. Geiger: Chem. Ber. 103, 788 (1970).

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ДЕСГЛИЦИНАМИДО-ВАСОПРЕССИНА

М. Тот, Л. Балаццири, Т. Балаж, К. Ковач и Ф. А. Ласло

Сообщено о синтезе трех аналогов вазопрессина в которых С-терминальный глицинамидный фрагмент был удален с соответствующего гормона. Все три аналога были синтезированы методом реакции в твердой фазе и были очищены двухступенчатой гельфильтрацией.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФЛОКУЛЯЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

А. А. БАРАН, И. М. СОЛОМЕНЦЕВА

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского, Киев

(Поступило в редакцию 23 февраля 1983 г.)

Рассмотрены коллоиднохимические основы флокуляции дисперсных систем добавками заряженных и незаряженных водорастворимых полимеров. Критически проанализированы имеющиеся данные о закономерностях, кинетике и механизме данного процесса.

1. Введение

В последние десятилетия для регулирования устойчивости дисперсных систем все шире применяются различные водорастворимые полимеры как синтетического, так и природного происхождения, весьма малые добавки которых могут радикально изменять стабильность дисперсий. Это широко используется в различных отраслях современной технологии: для очистки природных и сточных вод, концентрирования и обезвоживания суспензий, улучшения фильтрационных характеристик осадков и структуры почв и т.п. Агрегацию частиц вследствие их взаимодействия (связывания) через макромолекулы (-ионы) адсорбированного реагента обычно называют флокуляцией, в отличие от термина «коагуляция», под которой понимают образование агрегатов в результате нарушения устойчивости коллоидных растворов при добавлении к ним неорганических электролитов [1—4]. Образующиеся в результате флокуляции крупные агрегаты (флокулы) обладают значительной рыхлостью и фильтруемостью, в отличие от компактных коагулятов. Флокуляция, как правило, процесс необратимый; в этом случае невозможно путем уменьшения содержания в растворе реагента (как это наблюдается при коагуляции) осуществить пептизацию (редиспергирование) осадка.

Первоначально для целей флокуляции применялись природные соединения. В 1956 г. Ла Мер [1] предложил использовать картофельный крахмал для ускорения седиментации и обезвоживания шламов уранового производства и фосфорсодержащих руд. С тех пор начались интенсивные исследования по синтезу и технологическому применению флокулянтов различного химического строения.

Высокомолекулярные флокулянты обычно подразделяют на три группы: неорганические вещества (активная кремнекислота), вещества природного происхождения (крахмал и его производные, агар-агар, протеины, декстран,

производные целлюлозы, альгинат натрия и др.) и синтетические органические полимеры (полиэтиленоксид, полиэтиленимин, полиакриламид, сополимеры акрилонитрила и т.д.) [4]. Более широкое применение нашел последний класс флокулянтов, так как эти полимеры имеют обычно большую молекулярную массу, чем природные; введением в них различных заместителей, функциональных групп и сополимеров легче варьировать их химический состав, пространственную структуру и заряд, а, следовательно, и флокулирующую способность. Кроме того, их производство, как правило, обходится дешевле, чем выделение реагентов из природных соединений [4]. Описание способов синтеза, химического строения и свойств флокулянтов не входит в задачу данной статьи; по этим вопросам см., например [3—5].

Данный обзор посвящен систематическому изложению коллоиднохимических основ флокуляции дисперсий водорастворимыми полимерами; в имеющихся обобщениях и монографиях рассматриваются в основном только прикладные аспекты этого вопроса (см. например [3—5]).

2. Закономерности флокуляции

Высокомолекулярные вещества — весьма эффективные флокулянты дисперсных систем: «гомеопатические» добавки ВМС могут радикально снизить их агрегативную и кинетическую устойчивость. В то же время необходимо иметь в виду, что в зависимости от количества добавленного вещества (C_n) и условий его внесения один и тот же полимер может вызвать как уменьшение (обычно при низких его содержаниях в системе), так и увеличение (при высоких C_n) стабильности дисперсий.

Эффективность флокуляции характеризуется по меньшей мере тремя параметрами (рис. 1): глубиной минимума на кривых «устойчивость — концентрация полимера» (она свидетельствует о степени осветления дисперсии за данный промежуток времени), минимальной концентрации ВМС (C_{min}), вызывающей максимальную флокуляцию, и протяженностью области дестабилизации (чем больше интервал C_n , в котором происходит интенсивная флокуляция, тем меньше опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении дозы реагента от оптимальной). Иногда флокулирующую способность полимера характеризуют отношением V_{max}/C_{min} , где: V_{max} — скорость осветления суспензии, C_{min} — минимально необходимая для этого концентрация ВМС [6]. Поэтому хорошими флокулянтами следует считать полимеры, удовлетворяющие всем трем перечисленным требованиям: максимальной очистке системы от дисперсных частиц, минимальному расходу реагента и обеспечению достаточно большой протяженности области флокуляции.

Флокулирующее действие ВМС зависит от ряда факторов: природы и

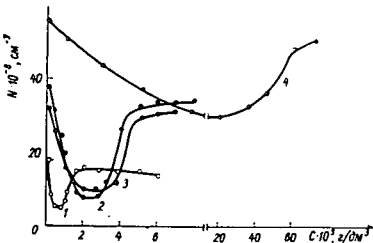


Рис. 1. Зависимость числа частиц в латексе полистирола от концентрации в нем ПМВП с $M_n \cdot 10^5$ при содержаниях дисперсной фазы 10,75 (1), 53,75 (2), 107,5 (3) и 1075 мг/дм³ (4); по [20]

количества добавляемого полимера, его молекулярной массы и заряда, условий введения реагента, содержания в системе дисперсной фазы и электролитов и пр. Проанализируем вкратце их влияние на условия флокуляции дисперсий.

Природа флокулянта. Флокулянтами могут служить ВМС, которые обладают достаточно высокой молекулярной массой (М.М.), хорошо адсорбируются частицами и при этом растворяются в дисперсионной среде. Распространено мнение, что жесткие полимеры или полимеры со слегка изогнутой цепью являются лучшими флокулянтами, чем клубкообразные макромолекулы [3, 4, 7]. Этим, в частности, объясняют усиление флокулирующего действия полиакриламида (ПАА) в результате его частичного (30%-ного) щелочного гидролиза [7, 8]: появление при этом заряда вдоль макроцепи вследствие диссоциации карбоксильных групп способствует увеличению размеров макромолекулярного клубка. В то же время известно, что неионный гибкоцепной (клубкообразный) полиэтиленоксид с длиной сегмента Куна $l_s=0,8$ нм, так же как жесткоцепные полисахариды (например, соли карбоксиметилцеллюлозы со значением l_s порядка 30—35 нм) являются отличными флокулянтами многих промышленных дисперсий [9—11]. Это говорит о том, что флокулирующее действие ВМС зависит не столько от жесткости макромолекулярного клубка, сколько от его размеров в растворе, которые определяются природой полимера, его молекулярной массой и зарядом.

Важным фактором, определяющим возможность флокуляции, является достаточно прочное связывание макромолекулы с частицами, чему способствует образование водородных связей или химических соединений между активными центрами поверхности и функциональных групп реагента [1]. В то же время образование большого числа контактов макромолекулы (-иона) с поверхностью, приводящее к значительной деформации полимера при адсорбции и формированию достаточно тонкого адсорбционного слоя, ухудшает условия флокуляции [12]. Таким образом, влияние природы ВМС на флокуляцию в значительной мере определяется характером адсорбционных взаимодействий макромолекул с поверхностью частиц. При этом следует учитывать и другие виды взаимодействий в сложной полимерсодержащей системе (полимер-растворитель, полимер-полимер, поверхность-растворитель), влияющие на характеристики адсорбционных слоев ВМС и, соответственно, на условия флокуляции дисперсий полимерами.

Доза флокулянта. Процессы стабилизации и флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами взаимосвязаны. Обычно с ростом содержания полимера в системе ее устойчивость сначала снижается (дислокуляция), а затем возрастает (стабилизация). Протяженность зон флокуляции и стабилизации зависит от многих факторов: химической природы и М.М. реагента, концентрации дисперсной фазы, ионной силы раствора и др.

На рис. 2 показано изменение оптической плотности суспензий в зависимости от содержания в ней различных образцов ПАА [8], а рис. 3 иллюстрирует зависимость устойчивости положительного зольа $FeO(OH)$,

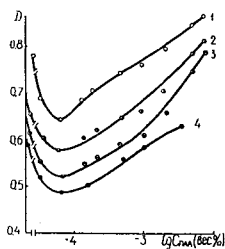


Рис. 2. Зависимость оптической плотности суспензий мanganита от концентрации негидролизованного (1—3) и гидролизованного (4) полиакриламида в системе. Время от начала седиментации дисперсий равно 10 (1), 20 (2) и 30 (3, 4) мин.; по [8]

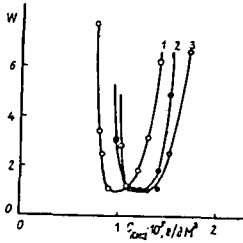


Рис. 3. Зависимость фактора замедления коагуляции (W) золя $\text{FeO}(\text{OH})$ от концентрации КМЦ 156/250 (1), 86/800 (2), 82/327 (3) в системе; по [9]

характеризуемой фактором замедления коагуляции W , от концентрации добавленных солей карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) [9]. Приведенные примеры — типичные зависимости изменения устойчивости дисперсий в присутствии возрастающих добавок ВМС (см. также [13—20]. Через явно выраженный максимум (соответствующий минимальной устойчивости) проходят изменения скорости седиментации, фильтрации и объема осадков суспензий флюорита, кальцита, корунда, карбонатного шлама и других минеральных дисперсий в зависимости от концентрации в них ВМС [10, 21—23].

Молекулярная масса флокулянта. Флокулирующая способность неионных полимеров и одноименно заряженных полиэлектролитов, как правило, возрастает с увеличением степени их полимеризации, что приводит к уменьшению оптимальной дозы реагента [9, 13, 16—20, 24]. Такой эффект был обнаружен, например, при добавлении к полистирольному латексу и золю AgI полиэтиленоксидов [13, 17], к суспензиям карбоната кальция и каолина полиакриламида [25] и др.

В то же время для ВМС, заряженных противоположно частицам, молекулярная масса играет меньшую роль; эффективность этих веществ в большей мере зависит от величины заряда макромолекулы [24]. Например, показано [7, 26], что суспензии отрицательно заряженных частиц кремнезема могут быть флокулированы лишь высокомолекулярными образцами анионных полиэлектролитов (с $M.M. = 10^6 \div 10^7$), тогда как подобный эффект достигается обработкой дисперсии катионными полиэлектролитами с молекулярными массами лишь $10^3 \div 10^5$.

Рядом исследователей была обнаружена экстремальная зависимость флокулирующего действия ВМС от их $M.M.$ Так, степень флокуляции дисперсии фосфата кальция, характеризуемая изменением скорости фильтрации жидкости через осадок, с ростом молекулярной массы вносимого ПАА проходит через максимум [27]. Зависимость скорости седиментации суспензии CaCO_3 от степени полимеризации введенного полиэтиленоксида также обнаруживает максимум [10]. В то же время при добавлении полиэтиленоксида (ПЭО) и поливиниловых спиртов (ПВС) к золям Au и AgI по методу двойной добавки (см. ниже) оптимальная доза флокулянта мало зависит от его молекулярной массы [15—17].

Столь неодинаковое изменение флокулирующего действия полимеров от их $M.M.$ определяется рядом факторов: (1) тем, по какому механизму протекает данный процесс; (2) степенью приближения адсорбции ВМС к равновесию и (3) зависимостью толщины адсорбционного слоя от молекулярной массы реагента. Как правило, когда флокуляция — результат нейтрализации заряда поверхности, молекулярная масса играет меньшую роль. В случае флокуляции по механизму «мостикообразования» и в условиях недостигнутого адсорбционного равновесия зависимость степени флокуляции от $M.M.$ выражена отчетливо (см. также раздел 3). И, наоборот, при флокуляции по этому же механизму «голых» частиц и частиц с равновесным адсорбционным слоем ВМС степень флокуляции мало зависит от $M.M.$ полимера [15—17]. В последнем случае средний размер прости-

рающихся в раствор петель и хвостов адсорбированных макромолекул примерно одинаков, что создает одинаковые условия для флокуляции [28, 29].

Влияние концентрации дисперсной фазы. В ряде работ показано, что в разбавленных дисперсиях между концентрацией твердой фазы к оптимальной флокулирующей концентрацией полимера существует прямо пропорциональная зависимость. Такая закономерность наблюдалась при флокуляции полиэтиленоксидом золей золота (в интервале концентраций твердой фазы от 0,24 до 48 мг/дм³ [16, 29]) и суспензий карбонатного шлама (с содержанием твердой фазы до 400 г/дм³ [10]) *рис. 4.* Подобная зависимость служит косвенным свидетельством поглощения частицами всего введенного в дисперсию ВМС в области флокуляции. Для некоторых систем это доказано независимыми адсорбционными измерениями [29] и является подтверждением вывода о наступлении флокуляции приблизительно при одной и той же степени покрытия поверхности полимером.

Однако такая простая зависимость между содержанием твердой фазы и оптимальной дозой флокулянта наблюдается не всегда. В работе [20] показано, что критическая концентрация катионного флокулянта (поли-2-метил-5-винилпиридинхлорида-ПМВП) в полистирольном латексе, превышение которой не приводит к дальнейшему росту агрегации частиц, изменяется не пропорционально $C_{д.ф.}$, а гораздо медленнее: при увеличении содержания дисперсной фазы на два порядка соответствующие флокулирующие концентрации ПМВП возрастают лишь на порядок (*рис. 5*). Поскольку рост $C_{д.ф.}$ без полимерной добавки не приводит к увеличению степени агрегации, можно предположить, что связывание первичных частиц полимером в агрегаты в разбавленных и концентрированных дисперсиях происходит несколько отличным способом [20]. По-видимому, с ростом содержания твердой фазы в дисперсии количество макромолекул в агрегате, приходящееся на определенное число частиц, уменьшается.

Влияние условий внесения полимера. Флокулирующее действие ВМС зависит не только от его концентрации в дисперсии, но и от способов его внесения. Так, показано, что эффективность флокуляции увеличивается при добавлении полимера в две стадии и практически равными порциями [10, 25]. Вероятно, это

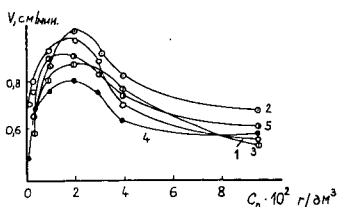


Рис. 4. Зависимость скорости седиментации (V) суспензии карбоната кальция от содержания в системе ПЭО с $M_w = 7,6 \cdot 10^5$ (1), $9 \cdot 10^5$ (2), $1 \cdot 10^6$ (3), $1,6 \cdot 10^6$ (4), $2 \cdot 10^6$ (5). Концентрация твердой фазы - 200 г/дм³; по [10]

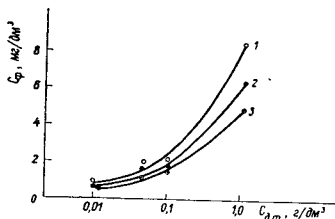


Рис. 5. Зависимость флокулирующей концентрации ПМВП от концентрации дисперсной фазы ($C_{д.ф.}$) в полистирольном латексе; $M_{пмвп} = 1,4 \cdot 10^5$ (1), $4,3 \cdot 10^5$ (2), $9,3 \cdot 10^5$ (3); по [20]

связано с образованием вторичных флокул, превосходящих по своим размерам первичные и оседающих с бóльшей скоростью.

На примерах флокуляции гидрозолей Au и AgI добавками ПЭО и ПВС было показано [16, 17], что наилучший эффект наблюдается при введении полимера в дисперсию по методу «двойной добавки», заключающемуся в том, что

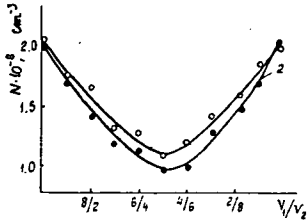


Рис. 6. Зависимость числа частиц в золе AgI от соотношения объемов непокрытых (V_1) и покрытых ПЭО частиц (V_2). $M_{\text{ПЭО}} = 2,3 \cdot 10^6$ (1) и $1,3 \cdot 10^6$ (2), его концентрация в золе = 50 мг/дм^3 содержание $\text{KNO}_3 = 30 \text{ ммоль/дм}^3$; по [17]

вся доза реагента добавляется к половине объема золя, а через определенное время этот раствор вносится во вторую порцию исходного коллоидного раствора. Данные рис. 6 показывают, что при прочих равных условиях (оптимальные дозы полимера и электролита в системе) зависимость числа частиц N в золе AgI от соотношения объемов исходного (V_1) и полимерсодержащего (V_2) золей проходит через минимум при $V_1/V_2 = 1$ [17]. Это свидетельствует о максимальной степени флокуляции при одинаковом количестве покрытых и непокрытых частиц в системе, что является веским доводом в пользу мостичного механизма флокуляции. В то же время в работе [30] показано, что эффективность флокуляции дисперсий кремнезема поливиниловым спиртом мало зависит от способа смешения компонентов. Вероятно, эти

различия обусловлены неодинаковым влиянием кинетического фактора на флокуляцию в условиях описанных опытов (см. разд. 3).

Влияние концентрации раствора вносимого полимера (при его одинаковом содержании в дисперсии) не очень значительно. Эффективность флокуляции зависит также от продолжительности и интенсивности перемешивания системы после внесения в нее полимера. Как правило, эти зависимости проходят через максимум, как это было показано на примере седиментации суспензий CaCO_3 в присутствии ПЭО [10], суспензии $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, сфлокулированной крахмалом [1] и др. Эти зависимости обусловлены, вероятно, тем, что кратковременное и не очень интенсивное перемешивание способствует достижению макромолекулами частиц дисперсной фазы, в результате чего образуются флокулы; длительное и интенсивное перемешивание их разрушает [1].

Влияние концентрации электролита. Добавки электролитов обычно улучшают флокулирующее действие как заряженных, так и незаряженных полимеров [8, 31, 32]. При этом уменьшается доза реагента, необходимая для достижения определенной степени флокуляции и происходит расширение зоны дестабилизации. Это объясняется, с одной стороны, уменьшением агрегативной устойчивости дисперсии вследствие сжатия ДС и снижения (для многозарядных ионов) заряда и потенциала частиц, а — с другой — тем, что вследствие уменьшения адсорбции неионных полимеров с ростом ионной силы раствора [29] увеличивается концентрация ВМС, способствующая стабилизации системы.

Особо следует остановиться на флокуляции дисперсий неионными ВМС при введении реагента по методу «двойной добавки». В этих условиях флокуляция наступает лишь при достижении определенной концентрации электролита в системе (рис. 7) [14—17]. Она тем меньше, чем выше заряд коагулирующего иона. Это можно объяснить тем, что при низких ионных силах радиус действия

электростатического отталкивания (характеризуемый толщиной дебаевской атмосферы κ^{-1}) может превосходить толщину полимерной оболочки h ; этот барьер мешает подойти частицам на расстояние, где начинают проявляться силы притяжения, обусловленные «мостикообразованием». С ростом концентрации электролита в результате сжатия ДС и снижения ψ_δ -потенциала высота этого барьера снижается и смещается на расстояние, меньшее h — при этом создаются условия для беспрепятственного сближения частиц и их взаимодействия через адсорбированный полимер, что и ведет к флокуляции золя. Дальнейшее прибавление электролита уже не влияет на этот процесс, поскольку число эффективных столкновений частиц будет определяться только их броуновским движением, а скорость флокуляции — скоростью образования адсорбционной связи. Иначе говоря, возможность флокуляции дисперсий ВМС определяется соотношением эффективных толщин полимерного и двойного электрического слоев [16, 17]. При $\kappa^{-1} > h$ флокуляция невозможна, что и отражается на начальных участках кривых $N(C_{эл.})$, рис. 7. Приведенные качественные соображения были подтверждены теоретическими расчетами устойчивости золь зола и иодида серебра по ДЛФО [16 17].

Влияние электролитов на флокуляцию дисперсий полиэлектролитами обусловлено также изменениями электрических и геометрических параметров макроионов и электроповерхностных характеристик самих частиц. Это существенно влияет на величину адсорбции и структуру адсорбционных слоев макроионов [29] и, соответственно, условия флокуляции.

При добавлении к раствору полиэлектролитов многозарядных ионов иногда может наблюдаться седиментация самих агрегированных макроионов [33]. Поэтому макроионы, адсорбированные частицами, также способны образовывать нерастворимые соединения с многозарядными ионами и выпасть в осадок [1, 2, 32].

Действие электролитов связывают иногда с экранированием, т.е. уменьшением кулоновского отталкивания между поверхностью и одноименно заряженными макроионами [34], с возникновением сложных мостиков типа «частица-макроион-многозарядный ион-макроион-частица» [1, 2, 8]. Неорганические электролиты часто добавляют к дисперсиям до введения ВМС с целью предварительного снижения их устойчивости — этим достигается уменьшение расхода дорогостоящего реагента [4, 34]. Аналогичную цель преследуют при совместном применении полиэлектролитов анионного и катионного типа [34], для чего вначале добавляют полиэлектролит, хорошо адсорбирующийся дисперсной фазой, затем вносят противоположно заряженный «коагулирующий» полимер.

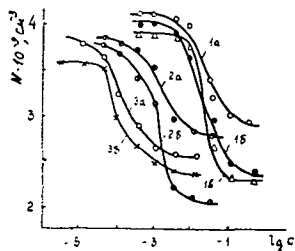


Рис. 7. Зависимость числа частиц в золе AgI от содержания KNO_3 (1а, 1б, 1в), $Ca(NO_3)_2$ (2а, 2б) и $La(NO_3)_3$ (3а, 3б) в системе. Концентрация ПЭО = $5 \cdot 10^{-4}$ г/дм³, $M_{пэо} = 6 \cdot 10^5$ (1а, 2а); $2,3 \cdot 10^5$ (1б, 3а) и $1,3 \cdot 10^6$ (1в, 2б, 3б). $C_{д.ф.} = 0,118$ г/дм³; $V_1/V_2 = 1$; по [10]

3. Кинетика флокуляции дисперсий ВМС

Выяснение кинетических закономерностей флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Первая обусловлена тем, что исследование кинетики процесса является одним из важных методов изучения его механизма. Вторая связана с необходимостью управления в производственных условиях флокуляцией во времени: иногда достижение определенной степени осветления суспензии, образование агрегатов нужных размеров и т.д. за сравнительно короткий промежуток времени важнее, чем, скажем, полное осаждение всех частиц.

При рассмотрении кинетики флокуляции следует различать два аспекта: собственно кинетику агрегации частиц полимером и кинетику адсорбции ВМС (т.е. учет скорости диффузии макромолекул к поверхности и достижения адсорбционного равновесия), являющейся первой стадией процесса флокуляции.

Рассмотрение собственно кинетики флокуляции основывается на тех же представлениях, которые были развиты Смолуховским для кинетики коагуляции коллоидных растворов (рассматривавшим этот процесс как чисто диффузионно-контролируемый), а затем Фуксом, учитывавшим при этом наличие взаимодействия между частицами (подробнее см. напр. [35]).

Для случая описанной в разделе 2 флокуляции полимерсодержащих и «голых» частиц Флир [14] модифицировал уравнение Смолуховского, которое в этих условиях приобретает вид:

$$\frac{dN}{dt} = -2\Phi_1(1 - \Phi_1)KN^2 \quad (1)$$

где: Φ_1 — объемная доля полимерсодержащих частиц, K — константа скорости образования флокул. При $\Phi_1=0,5$ скорость флокуляции должна быть максимальной и равной половине скорости коагуляции (эффективны лишь столкновения между частицами описанных двух сортов). Авторы [14, 15] действительно обнаружили, что кинетика этого процесса описывается как реакция второго порядка ($\sim N^2$). Однако максимальная скорость флокуляции оказалась практически равной скорости коагуляции электролитом, что не нашло пока объяснения.

Уэллес [24], анализируя начальную стадию кинетики флокуляции ВМС, показал, что отношение числа столкновений между покрытыми полимером и «голыми» частицами $[Z]$ к числу столкновений между «голыми» частицами (Z_0) возрастает по мере увеличения толщины адсорбционного полимерного слоя h :

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{(2 - h/a)^2(1,6C^{-1/3} - 2)^4}{4(1,6 \cdot C^{-1/3} - 2 - h/a)^4}, \quad (2)$$

где: a — радиус частиц, C — их концентрация. В основу вывода этого соотношения положено предположение, что частицу с полимерной оболочкой можно рассматривать как частицу большего радиуса. Однако, по нашему мнению, данное уравнение недостаточно строго обосновано; оно не нашло широкого применения.

Труднее анализировать процесс флокуляции, наступающей в результате одновременной добавки реагента, поскольку в этих случаях скорости адсорбции ВМС и столкновения частиц могут быть соизмеримыми. На основе адсорбционных представлений Ленгмюра дано уравнение кинетики флокуляции для предельного случая [1, 36], когда равновесие адсорбции полимера достигается очень быстро и скорость процесса определяется только условиями столкновения частиц:

$$\frac{dN}{dt} = -\Theta(1-\Theta)KN^2 \quad (3)$$

где: Θ — доля поверхности, покрытой полимером, K — то же, что и в уравнении (1). Это соотношение получило широкое распространение [1—5], хотя предположение о приложимости уравнения Ленгмюра для описания адсорбции ВМС дискуссионно, так как оно предполагает равновесие адсорбции десорбции, маловероятное для высокополимеров, где процесс адсорбции, как правило, необратим.

В соответствии с предсказанием уравнения (3) было показано [37, 38], что максимальная скорость флокуляции наблюдается при занятии макромолекулами половины всех адсорбционных мест на поверхности части.

С помощью спектрофотометрических и прямых ультрамикроскопических измерений нами была детально изучена кинетика флокуляции модельных дисперсий (монодисперсных зольей AgI , зольей окиси железа и полистирольного латекса) противоположно заряженными полиэлектролитами (КМЦ, ПМВП и сополимерами винилпиридина с бутилметакрилатом), отличающимися по молекулярной массе и заряду макроиона [9, 18—20].

На рис. 8 приведены типичные кривые изменения N_0/N (N_0 — первоначальное число частиц в единице объема, N — число частиц в каждый данный момент, измеренные в поточном ультрамикроскопе) в зависимости от времени t для золя AgI , содержащего различные добавки ПМВП с $M.M. = 9,3 \cdot 10^5$. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных нами систем [9, 18—20]. Как видно, кривые $N_0/N(t)$ характеризуются резким изменением относительного числа частиц в течение первых минут контакта макроионов с дисперсной фазой и последующим выходом на плато при увеличении t . Наблюдаемая при коагуляции зольей неорганическими электролитами область плато $N_0/N(t)$ [39] объяснялась наступлением квазиравновесного состояния, когда скорости образования и распада агрегатов одинаковы. Такое объяснение для случая флокуляции дисперсий полиэлектролитами неприемлемо, так как распад агрегатов предполагал бы маловероятный процесс одновременного разрыва большого числа контактов полимера с поверхностью частиц.

С увеличением содержания флокулянта в системе скорость укрупнения частиц вначале возрастает, а затем уменьшается, достигая приблизительно

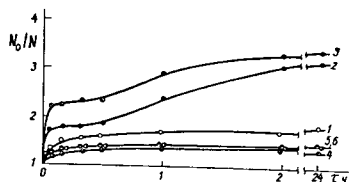


Рис. 8. Зависимость относительного числа частиц N_0/N в золе AgI от продолжительности контакта реагента с дисперсной фазой при концентрациях ПМВП с $M = 9,3 \cdot 10^5$ в системе: 0,25 (1); 0,5 (2), 1,25 (3), 2,5 (4), 5,0 (5) и 6,25 (6) мг/дм³; по [19]

постоянного значения (рис. 8). Уменьшение скорости флокуляции при высоких $C_{\text{пз}}$ обусловлено стабилизацией дисперсии в результате формирования на поверхности частиц достаточно толстых адсорбционных слоев и, как показали электрофоретические измерения, роста их заряда после перезарядки золя [19, 20].

Как видно из рис. 8, ход теоретической зависимости $N_0/N(t)$, вычисленной по теории кинетики быстрой коагуляции Смолуховского [4], почти совпадает с начальным участком экспериментальной кривой для скорости агрегации под действием ПЭ. Это свидетельствует об отсутствии энергетического барьера на пути сближения частиц и эффективности всех соударений на данном отрезке времени, как и при коагуляции электролитами.

Результаты изучения кинетики флокуляции позволили также выявить взаимосвязь между содержанием дисперсной фазы в коллоидном растворе и эффективностью действия ПЭ [19, 20]. Как видно (рис. 9), с ростом продолжительности контакта макроионов с частицами полистирола и по мере увеличения $C_{\text{д.ф.}}$ значение $N_0/N_T(t)$ (N_0 — число частиц в момент времени t , найденное экспериментально, N_T — то же, рассчитанное по Смолуховскому) возрастает.

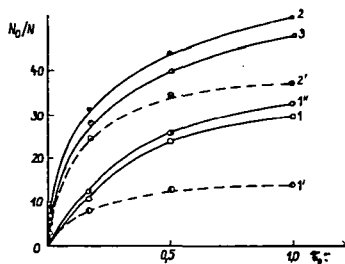


Рис. 9. Зависимость N_0/N для суспензии латекса с концентрацией дисперсной фазы 10,75 (1, 1', 1''), 53,75 (2, 2', 2'') и 107,5 (3) мг/дм³ от времени контакта с дисперсной фазой. Содержание ПМВП с $M=1,4 \cdot 10^5$ (1—3) и $9,3 \cdot 10^5$ (1', 2') в суспензии равно 0,5 мг/дм³; по [20]

Это означает, что скорость флокуляции с ростом концентрации твердой фазы растет, но в меньшей степени, чем теоретически возможно. Это может быть обусловлено замедлением процесса адсорбции при увеличении концентрации частиц, что приводит к уменьшению количества эффективных соударений.

Влияние кинетики адсорбции ВМС частицами на степень флокуляции проявляется в зависимости эффективности данного процесса от способов смешивания раствора полимера с дисперсией, от продолжительности и интенсивности перемешивания системы и т.п. (раздел 2). Формирование на частицах достаточно

толстого адсорбционного слоя увеличивает «диаметр столкновения», что также может быть причиной увеличения скорости флокуляции по сравнению с коагуляцией электролитом [24], как это было обнаружено при флокуляции положительного золя AgI полиакриловыми кислотами [40].

Как отмечалось, максимальная степень флокуляции может быть достигнута при добавлении раствора ВМС к половине объема дисперсии с последующим сливанием этого раствора со второй порцией исходного коллоидного раствора [14—17]. При этом было найдено, что увеличение продолжительности контакта макромолекул ПВС и ПЭО с частицами зольей Au и AgI первой порции (t_1) приводит к снижению числа частиц только за первые 30 минут; при дальнейшем росте t_1 до суток флокулирующее действие полимера не меняется [14, 16, 17]. Это говорит о достаточно быстром достижении адсорбционного равновесия, а, следовательно, и равновесной толщины и конформации макроцепей на поверхности в условиях данных опытов. В то же время с ростом продолжительности контакта защищенной и незащищенной порции золя, т.е. времени флокуляции (t_2) наблюдалось непрерывное уменьшение числа

частиц, что говорит о существенном влиянии кинетического фактора на этот процесс [14—17].

Различная скорость адсорбции ВМС является, по-видимому, одной из причин роста степени флокуляции при увеличении содержания твердой фазы в дисперсии, как это было обнаружено для случая флокуляции золя AgI и латекса полистирола [18, 19] (рис. 9). Сильное влияние кинетических факторов является также причиной различной зависимости флокулирующего действия ВМС от молекулярной массы при одновременном добавлении реагента ко всему объему дисперсии и при его введении по методу «двойной добавки». Оказалось, что в первом случае наблюдается сильное возрастание степени флокуляции с ростом М.М. [9, 10, 13, 18—20, 41], тогда как во втором зависимость от молекулярной массы практически отсутствует [13, 1, 17, 29].

Последний эффект может быть рационально объяснен [29, 42] быстрым достижением равновесной толщины адсорбционного слоя, которая, как было показано [16, 17, 29], мало зависит от М.М. полимера. В этом случае флокуляция определяется захватом, фиксацией приближающихся «голой» частицы периферической частью адсорбированных петель, средняя длина которых мало зависит при данной величине адсорбции от молекулярной массы. Существенная зависимость эффективности флокуляции от М.М. при одновременном добавлении ВМС обусловлена, вероятно, влиянием кинетического фактора — тем, что установление равновесия адсорбции полимера на частицах — процесс более длительный, чем промежуток времени между столкновениями частиц в результате броуновского движения. Структура частично адсорбированной макроцепи может существенно отличаться от таковой в равновесных условиях. Чем выше степень полимеризации, тем медленнее устанавливается адсорбционное равновесие полимера и тем длиннее петли и хвосты на поверхности в первый момент адсорбции. Следовательно, вероятность захвата приближающейся частицы в этих условиях будет выше для высокомолекулярных образцов, что и объясняет увеличение степени агрегации с ростом М.М. флокулянта. Эти соображения были подтверждены теоретическими расчетами (методом Монте-Карло) динамического поведения изолированной макромолекулы вблизи адсорбирующей поверхности [42].

4. Механизм флокуляции дисперсных систем ВМС

Влияние ВМС на устойчивость коллоидных растворов непосредственно связано с особенностями адсорбции макромолекул (ионов) частицами дисперсной фазы и параметрами формирующихся на поверхности адсорбционных полимерных слоев — их толщиной, характером распределения плотности звеньев по нормали к поверхности, жесткостью адсорбированных полимерных цепей. Необходимо также принять во внимание изменение характеристик двойных электрических слоев частиц и (в случае полиэлектролитов) самого флокулянта при адсорбции.

Рассмотрение закономерностей адсорбции полимеров дисперсными частицами, структуры адсорбционных слоев, теоретических представлений об адсорбции ВМС на твердой поверхности и ее влияния на электроповерхностные характеристики дисперсий выходит за рамки обсуждаемой проблемы; по этим

вопросам см. напр. [43; 44]. Рассмотрим вкратце наиболее распространенные представления, предложенные для интерпретации закономерностей флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами.

а) «Мостикообразование.» Подавляющее большинство авторов — вслед за Ла Мером [1, 2, 36, 38] — основной причиной флокуляции считают «мостикообразование» между дисперсными частицами через молекулы (ионы) адсорбированного высокомолекулярного вещества. С помощью этих представлений удалось объяснить многие закономерности, наблюдавшиеся при флокуляции дисперсий как неионными, так и заряженными полимерами (разд. 2): образование в присутствии ВМС более объемистых и рыхлых осадков, чем при коагуляции электролитами; рост флокулирующего действия полимеров по мере увеличения их молекулярной массы; зависимость эффективности флокуляции от условий ее проведения; возможность флокуляции частиц добавками одновременно заряженных полиэлектролитов; наступление флокуляции частиц с адсорбированным ПЭ при значениях ψ_δ (или ζ)-потенциалов, обеспечивающих стабилизацию дисперсии по ионно-электростатическому механизму (см. ниже) и т.д.

Представления о мостикообразовании широко использовались, например, для объяснения флокуляции суспензий отрицательно заряженных частиц фосфатных шламов, фторида кальция, аморфного и кристаллического кремнезема, глин и др. анионными полиэлектролитами (картофельным крахмалом, гидролизированным полиакриламидом и др.) [1, 2, 8, 13, 45], суспензий кремнезема [41] и отходов флотации углеобогатительных фабрик полиэтиленоксидом [46], суспензий оксида железа КМЦ [9] и т.д. Обнаружено [2, 8, 13, 32, 45] улучшение флокулирующего действия полиэлектролитов за счет добавок электролитов, содержащих многозарядные противоионы, что может быть объяснено образованием между частицами сложных мостиков типа «частица-макроион-многозарядный ион-макроион-частица». Такие мостики формируются вследствие химического взаимодействия многозарядных ионов (например, Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+}) с функциональными группами адсорбированного на частицах полиэлектролита.

Необходимо подчеркнуть, что флокуляция по механизму «мостикообразования» будет несколько отличной для случаев установившегося и неустановившегося адсорбционного равновесия ВМС на поверхности частиц. Обычно под флокуляцией понимали образование крупных рыхлых хлопьев в результате одновременной адсорбции макромолекул на поверхности двух или более частиц, происшедшей в течение нескольких минут после внесения реагента. За этот короткий промежуток времени равновесие адсорбции не успевает установиться. Флокулянтами в этом случае могут быть лишь высокомолекулярные вещества, которые, закрепляясь на поверхности малым числом контактов, слабо деформируются при адсорбции или содержат достаточно длинные хвосты и петли. Еще одним условием флокуляции по этому механизму является наличие свободной поверхности на соседних (приближающихся) частицах, где могли бы адсорбироваться несвязанные участки макромолекул. Считается, что флокуляция наиболее эффективна при «половинном» ($\Theta = 0,5$) покрытии поверхности от предельно возможного [1, 2, 36]. Эти представления основываются на анализе уравнения кинетики флокуляции (3), показывающего, что максимальная скорость процесса соответствует $\Theta = 0,5$. По нашему мнению, это обще-

принятое положение не совсем правильно, так как трудно себе представить, чтобы даже при малых Θ в условиях равномерного покрытия всех частиц ВМС «непокрытая» поверхность данной частицы была бы доступной для адсорбции флокулянта. «Половинное» покрытие поверхности, как оптимальное для наступления флокуляции, следует рассматривать скорее как некий усредненный параметр, который может быть принят во внимание только в условиях неравномерного распределения полимера на частицах. Результаты проведенных нами опытов свидетельствуют о том, что как правило, оптимальная флокуляция наступает при величинах адсорбции ВМС примерно вдвое меньших, чем таковые, соответствующие стабилизации системы [29]. При флокуляции в условиях неустановившегося адсорбционного равновесия ВМС изменение ионной силы раствора мало сказывается на эффективности данного процесса. Второй предельный случай — флокуляция в условиях равновесия адсорбции реагента. Тогда под этим термином подразумевается любой процесс, в результате которого в зазоре между контактирующими частицами оказывается адсорбированный полимер. Этот процесс может длиться в течение нескольких часов. При этом эффективность флокуляции в меньшей степени зависит от М.М. реагента (см. выше); зато большую роль играет концентрация электролита в системе, так как важно, чтобы длина петель и хвостов адсорбированных макромолекул превышала радиус действия отталкивания электрических сил между частицами.

По-видимому, различие между этими двумя процессами не является принципиальным и обусловлено лишь кинетическими факторами — соотношением скоростей формирования адсорбционных слоев и образования флоккул.

Теоретической интерпретации лучше всего поддается второй из рассмотренных случаев, т.е. флокуляция в условиях равновесия адсорбции ВМС. Этот случай реализуется в условиях описанного выше введения флокулянта в дисперсию по методу «двойной добавки». Зависимость степени флокуляции золя, осуществленной по этому методу, от содержания электролитов в системе может быть объяснена на основе рассмотрения потенциальных кривых взаимодействия частиц (вычисленных по теории ДЛФО) и найденных независимым методом толщин адсорбционных полимерных слоев [16, 17]. При расчетах электрических сил отталкивания V_R частиц золота и иодида серебра принимали, что адсорбированный полимер не влияет на распределение зарядов в ДС, поэтому V_R покрытых и непокрытых частиц можно уподобить таковым для незащищенных частиц. В соответствии с высказанными в гл. 2 соображениями эти расчеты показали [16, 17], что условием флокуляции неионными полимерами при равновесной адсорбции ВМС является не исчезновение потенциального барьера между частицами, а его смещение к поверхности на расстояние, заведомо меньшее h , т.е. когда этот барьер «спрятан» внутри полимерной оболочки. С помощью этих представлений удалось объяснить, например, закономерности флокуляции зольей Au и AgI добавками поливинилового спирта и полиэтиленоксида [16, 17].

В работе [14] предпринята оригинальная попытка теоретической интерпретации флокуляции золя иодида серебра добавками ПВС по механизму «мостикообразования» в условиях взаимодействия полимерсодержащих частиц с «гольми». Она основана на рассмотрении баланса сил притяжения и отталкивания между частицами. При этом к V_A и V_R , вычисленным по обычным соотношениям теории ДЛФО, добавляется член, учитывающий взаимо-

действие адсорбированных звеньев с поверхностью непокрытых частиц V_p . Таким образом, суммарная энергия взаимодействия частиц

$$V = V_A + V_R + V_p. \quad (4)$$

V_p формально может быть разделен на две составляющие [14]. Первая характеризует адсорбционное притяжение, обусловленное адсорбцией N числа звеньев на единице поверхности с энергией адсорбции звена

$$V_{A1} = -N\theta. \quad (5)$$

Вторая учитывает появление дополнительной энергии отталкивания (V_{VR}) вследствие уменьшения числа возможных конфигураций полимерной цепи (сопровождаяемая уменьшением энтропии системы) при образовании двух «мостов» из одной петли, имеющем место при адсорбции петли на поверхности. Значение V_{VR} может быть вычислено как [14]:

$$V_{VR} = \int_{i=0}^{\infty} h_i [2G_b(i_b, l) - G_l(i, \infty)] di \quad (6)$$

где: G_b — конфигурационная энергия «моста», G_l — конфигурационная энергия петли, n_i — число петель с i числом звеньев, приходящемся на единицу поверхности. Расчет этих составляющих основывается

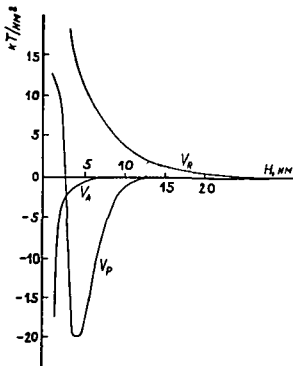


Рис. 10. Различные составляющие энергии взаимодействия полимерсодержащих и непокрытых частиц AgI; V_A рассчитана для $A = 2,5 \cdot 10^{-19}$ Дж, V_R — для содержания 1—1 валентного электролита в золе, равного 5 ммоль/дм³, V_p для $\Gamma = 0,9$ мг/м² ПВС и $\epsilon = 1$ кТ; по [14]

на модели адсорбционного слоя полимера по Хуве—Хесселинку, согласно которой периферическая часть этого слоя состоит из обращенных в сторону раствора хвостов и петель с экспоненциальным распределением плотности звеньев по нормали к поверхности $\rho(x)$. Предполагается, что число звеньев, адсорбированных на «голой» поверхности, соответствует числу звеньев, находящихся за пределами расстояния H от поверхности в отсутствие второй частицы; оно рассчитывается из принятой функции распределения $\rho(x)$. На рис. 10 представлены различные составляющие энергии взаимодействия частиц AgI, содержащих количество адсорбированного ПВС, соответствующее максимальной степени флокуляции золя. Как видно, V_p обуславливает появление минимума, достаточно глубокого для наступления необратимой агрегации. Хотя использованная в [14] теоретическая зависимость $\rho(x)$ является приближенной и не подтверждена опытным путем, предложенный принцип анализа процесса флокуляции представляется логическим и, как было показано в

[14, 15], может служить основой для описания закономерностей флокуляции золя AgI различными добавками ПВС в условиях равновесия адсорбции полимера на частицах.

б) *Флокуляция во вторичном минимуме.* Потенциальная энергия взаимодействия двух заряженных частиц в функции расстояния между ними (d) ха-

рактируется, как известно, наличием глубокого первичного минимума на малых d , а для крупных частиц также и пологого вторичного минимума на больших расстояниях [35]. Флокуляция полимерсодержащих частиц в первичном минимуме невероятна из-за стерического препятствия, обусловленного достаточно толстыми адсорбционными слоями. Однако теоретически можно допустить флокуляцию во вторичном минимуме, учитывая что его глубина и локализация могут быть модифицированы адсорбционными слоями ВМС (появление последних приводит к увеличению эффективного размера частиц). В работе [14] проанализирована возможность флокуляции частиц AgI радиуса 47 нм с адсорбционным слоем ВМС во вторичном минимуме. Показано, что рассчитанный по теории ДЛФО вторичный минимум (при содержании в золе 5 ммоль/дм³ 1—1 зарядного электролита с необходимой для наступления флокуляции добавкой ПВС) имеет глубину менее 1,5 кТ и локализован на расстоянии более чем 40 нм. Это расстояние много больше эффективной толщины адсорбционного полимерного слоя; таким образом, добавки ПВС не оказывают в данном случае влияния на положение этого минимума и, соответственно, на условия коагуляции. Для встречающихся на практике дисперсий из более крупных частиц вторичный минимум находится на еще более далеких расстояниях; следовательно, данный механизм вряд ли имеет место в реальных процессах флокуляции с помощью ВМС. На это указывает и тот факт, что системы, сфлокулированные полиэлектролитом, в отличие от скоагулированных электролитом во вторичном минимуме, не могут быть пептизированы.

в) *Гетерокоагуляция*. Как известно [35], агрегация одноименных частиц, имеющих различные значения штерновского потенциала, протекает по механизму гетерокоагуляции, причем энергия отталкивания ДС определяется значением более низкого ψ_δ . Можно предполагать, что в условиях флокуляции частиц, содержащих различные количества адсорбированного полимера, или в условиях столкновения полимерсодержащих частиц с «голыми», значения ψ_δ этих частиц будут несколько отличаться. Иными словами, здесь возможна гетерокоагуляция. Однако, опытные данные свидетельствуют о том, что адсорбция неионного ВМС существенно влияет на ζ -потенциал частиц, но слабо изменяет значение их ψ_δ -потенциала [29, 34]. Показано [14], что V_R частиц AgI с адсорбированным ПВС и без такого покрытия достаточно велика и должна была бы привести к стабилизации золя, чего на самом деле не происходит, т.е. здесь имеет место иной механизм дестабилизации. Однако гетерокоагуляция вполне возможна при агрегации частиц высокомолекулярными неорганическими полимерами (гели кремнекислоты), гидролизующимися многозарядными ионами или глобулами полиэлектролитов, образующими в растворе кинетические единицы коллоидных размеров.

г) *Нейтрализация (компенсация) заряда поверхности*. Наиболее простое и естественное объяснение флокуляции дисперсий противоположно заряженными полиэлектролитами — это снижение заряда и потенциала частиц, т.е. механизм, аналогичный нейтрализации коагуляции золью многозарядными противоионами. Снижение заряда поверхности и ψ_δ -потенциала может наступать как за счет накопления достаточно большого числа противоположно заряженных звеньев в слое Штерна (при заметной деформации адсорбированных макроионов), так и вследствие различного рода химических взаимодействий между функциональными группами ПЭ и потенциалопределяющими или

противоионами ДС самих частиц. Так, авторы [32] предположили, что флокулянтами полистирольных латексов в присутствии полистиролсульфонатов натрия являются нейтральные комплексы катионполи — электролит и механизм флокуляции в данном случае — гетерокоагуляция, либо снижение заряда частиц. Соммерауэр и др. [31] обратили внимание на комплексообразование между ионами ДС и макроионами при флокуляции. По представлениям Грегори [47], флокуляция коллоидных растворов противоположно заряженными полиэлектролитами наступает в результате взаимодействия частиц, покрытых «мозаичной структурой» (равномерное чередование участков непокрытой и покрытой плоскоориентированными макроионами поверхности). С этих позиций автору удалось объяснить многие закономерности флокуляции латексов и бактерий катионными полиэлектролитами, в частности, тот факт, что флокуляция происходит в узкой области концентраций реагента (что связано с обеспечением достаточного заряда поверхности за пределами этой области).

В перечисленных работах [31, 32, 47] отрицается роль «мостикообразования» как возможной причины флокуляции дисперсий полиэлектролитами.

Авторы данного обзора обратили внимание на то, что флокуляция одной и той же дисперсии полиэлектролитом — в зависимости от количества добавленного реагента, концентрации дисперсной фазы, ионной силы раствора, продолжительности контакта макромолекул с частицами и др. — может протекать по различным механизмам: как за счет снижения заряда и потенциала частиц, так и вследствие образования «мостичных» связей. К такому выводу приводят результаты комплексного изучения кинетики и закономерностей флокуляции модельных дисперсий (монодисперсных золей AgI и полистирольного латекса, золя FeO(OH)) противоположно заряженными полиэлектролитами в сочетании с измерениями ζ -потенциала полимерсодержащих частиц [9, 19, 20].

Обнаруженное для этих систем совпадение начальных участков зависимостей $N_0/N(t)$, найденных экспериментально и вычисленных по теории Смолуховского (рис. 8) можно рассматривать как свидетельство того, что в самый начальный период флокуляция под действием полиэлектролитов протекает по такому же механизму, как коагуляция неорганическими противоионами в условиях исчезновения энергетического барьера. Однако по мере увеличения продолжительности контакта макроионов с частицами экспериментальные кривые $N_0/N(t)$ все больше отклоняются от теоретической, что свидетельствует об изменении механизма дестабилизации дисперсий.

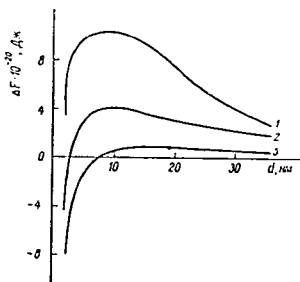


Рис. 11. Потенциальные кривые взаимодействия частиц AgI с адсорбированным ПМВП при значениях ζ -потенциала 25 (1), 20 (2) и 10 мВ (3). Эквивалентная концентрация KCl в системе = $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Важную информацию о возможном механизме флокуляции коллоидных растворов в результате адсорбции катионных ПЭ дало рассмотренные потенциальные кривые взаимодействия частиц, вычисленных по теории ДЛФО [9, 19, 20]. Коагуляция дисперсий, судя по данным рис. 11, должна протекать в первичном минимуме при значении ζ -потенциала $\lesssim 10$ мВ; при более высоких

ζ они должны быть устойчивыми. Между тем, флокуляция золя AgI и латекса полистирола под действием катионных полиэлектролитов начинается уже при $\zeta = 40$ и 60 мВ соответственно [9, 19, 20] (рис. 11.).

Таким образом, уменьшение электростатического отталкивания частиц до величин, соизмеримых с вандерваальсовым притяжением между ними, не является обязательным условием флокуляции дисперсий противоположно заряженными полиэлектролитами. Этот вывод подтвердили и данные об изменении фактора замедления коагуляции W золя FeO(OH)

(рассчитанного теоретически и из экспериментальных данных) в зависимости от содержания в нем КМЦ и электролитов (рис. 12). Как видно, при коагуляции золя добавками Na_3PO_4 (электростатический механизм) теоретическая кривая $\lg W(C)$ близка к экспериментальной; при флокуляции золя КМЦ экспериментальная кривая смещена в сторону меньших содержаний ВМС. В этих условиях система начинает терять стабильность при концентрациях КМЦ, обеспечивающих ее устойчивость по электростатическому механизму.

Совокупность экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что наиболее вероятной причиной астабилизации дисперсий противоположно заряженными полиэлектролитами является не снижение заряда и потенциала частиц, как это часто полагают, а образование мостичных связей между частицами через адсорбированные макроионы. Электрический фактор дестабилизации может доминировать лишь при флокуляции разбавленных дисперсий сильнозаряженными полиэлектролитами не очень высокой М.М., и при небольших величинах адсорбции полимера, когда толщина адсорбционного слоя невелика. С ростом молекулярной массы и снижением заряда ВМС вклад указанного фактора будет уменьшаться.

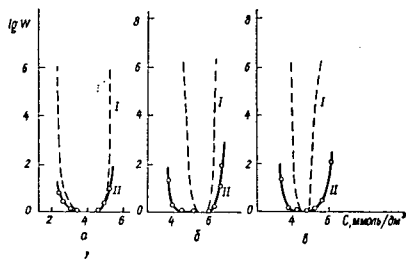


Рис. 12. Зависимость $\lg W$ для золя FeO(OH) от содержания Na_3PO_4 (а), КМЦ 82/327 (б) и КМЦ 86/800 (в) в системе; рассчитанные (1) и экспериментальные значения (2); по [9]

Литература

- [1] La Mer, V. K., R. H. Smellie: J. Collid Sci. **11**, 704 (1956).
- [2] La Mer, V. K.: Disc. Faraday Soc. No. **42**, 248 (1966).
- [3] Вейцлер, Ю. И., Д. М. Мишур: Высокомолекулярные Флокулянты в процессах очистки воды. Москва, Стройиздат, 1975. 109 с.
- [4] Бабенков, Е. Д.: Очистка воды коагулянтами. Москва, Наука, 1977. 356 с.
- [5] Справочник по свойствам и методам анализа и очистка воды. Киев, Наукова думка, 1980. 680 с.
- [6] Тарасенко, Ю. Г., Е. Т. Ускова, Т. Г. Ежова: Химия и технология воды, **2**, 38 (1980).
- [7] Fleeer, G. J., A. S. Michaels: Ind. Eng. Chem. **46**, 1485 (1954).
- [8] Соломенцева, И. М., А. А. Баран, О. Д. Куриленко: Физикохимическая механика и лиофильность дисперсных систем, Киев, Наукова думка, 1975. с. 68.
- [9] Соломенцева, И. М., А. А. Баран, В. В. Шамкин, Б. В. Еременко, Ю. Я. Еременова: Химия и технология воды, **2**, 333 (1980).
- [10] Соломенцева, И. М., А. А. Баран, А. И. Посторонко, О. Д. Куриленко Укр. хим. журн. **39**, 785 (1973).
- [11] Байченко, Арн. А., И. Я. Тарасова, Ал. А. Байченко: Уголь, 1974 № **11**. с. 60.

- [12] Соломченко, И. Я., Т. И. Кочеткова, Н. Л. Соколова: Коллоидн. ж. **43**, 371 (1981).
- [13] Vincent, B.: Adv. in Colloid and Interface Sci. **4**, 196—277 (1974).
- [14] Fleer, G. J.: Thesis, Agricultural Univ., Wageningen, 1971, p. 193.
- [15] Fleer, G. J., J. Lyklema: J. Colloid and Interface Sci. **46**, 1 (1974).
- [16] Баран, А. А., Я. Я. Васько, Б. В. Дерягин, Н. М. Кудрявцева: Коллоидн. ж. **38**, 8 (1976).
- [17] Баран, А. А., Б. В. Дерягин, Я. Я. Васько: Коллоидн. ж. **38**, 836 (1976).
- [18] Баран, А. А.: Докл. Акад. наук УССР, серия Б., 1979, № 7, 529.
- [19] Баран, А. А., Н. К. Тусупбаев, И. М. Соломенцева, К. Б. Мусабекоев: Коллоидн. ж. **42**, 11 (1980).
- [20] Соломенцева, И. М., Н. К. Тусупбаев, А. А. Баран, К. Б. Мусабекоев: Укр. хим. ж. **46**, 929 (1980).
- [21] Slater, R. S., J. A. Kitchener: Disc. Faraday Soc. **1966**, No. 42, p. 267.
- [22] Ахмедов, К. С., Н. К. Сатаев, С. В. Мантрова: Структурообразование в минеральных дисперсиях. Ташкент, ФАН, 1979, 150 с.
- [23] Ласров, И. С., В. И. Панов: Ж. прикл. химии **42**, 507 (1969).
- [24] Wallis, W. E.: J. Colloid and Interface Sci. **27**, 797 (1968).
- [25] Кахей, С., Н. Кунихико: J. Chem. Soc. Japan. Indust. Chem. Soc. **69**, 1199 (1966).
- [26] Ries, H. R., B. C. Moyers: J. Appl. Polymer Sci. **15**, 2023 (1971).
- [27] Healy, Th. W., V. K. La Mer: J. Colloid and Interface Sci. **19**, 323 (1964).
- [28] Кочерга, И. И., А. А. Баран: Теорет. и эксперим. химия **12**, 640 (1976).
- [29] Баран, А. А.: Электроповерхностные явления и устойчивость полимерсодержащих дисперсных систем, Автореферат докторской диссертации, Киев 1980.
- [30] Tardos, Th. F.: J. Colloid and Interf. Sci. **64**, 36 (1978).
- [31] Sommerauer, A., D. L. Sussman, W. Stumm: Koll. Z. Z. Polymere **225**, 147 (1968).
- [32] Sarkar, N., A. S. Teot: J. Colloid and Interface Sci. **45**, 370 (1973).
- [33] Greger, H. P., L. V. Luttinger, E. M. Loebel: J. Phys. Chem. **59**, 34 (1955).
- [34] Кузькин, С. Д., В. П. Небера: Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания, Москва, Стройиздат, 1963. с. 260.
- [35] Зонтаг, Г., К. Штрэнге: Коагуляция и устойчивость дисперсных систем, Ленинград, Химия, 1973. 151 с.
- [36] Smellie, R. H., V. K. La Mer: J. Colloid Sci. **13**, 589 (1958).
- [37] La Mer, V. K., T. W. Healy: J. Phys. Chem. **67**, 2417 (1963).
- [38] Kane J. C., V. K. La Mer, R. B. Linford: J. Phys. Chem. **68**, 2273 (1964).
- [39] Кудрявцева, Н. М., Б. В. Дерягин: Коллоидн. ж. **25**, 739 (1963).
- [40] Williams, D. J., R. H. Ottewill: Koll. Z. **243**, 141 (1971).
- [41] Кочерга, И. И., А. А. Баран, О. Д. Куриленко: Докл. АН УССР. 1975, сер. Б №5, с. 439.
- [42] Бирштейн, Т. М., В. Н. Гриднев, А. М. Скворцов: Высокомолекуляр. соед. **23(A)**, 297 (1981).
- [43] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева: Адсорбция полимеров, Киев, Наукова думка, 1972. 195 с.
- [44] Баран, А. А., Б. Э. Платонов: Успехи Химии **50**, 161 (1981).
- [45] Прилико, Л. Т., О. Д. Куриленко: Укр. хим. ж. **31**, 376 (1965).
- [46] Байченко, А. А., А. А. Баран, Ал. А. Байченко: Химия и технология воды, **4**, 225 (1982).
- [47] Gregory, J.: J. Colloid and Interface Sci. **42**, 448 (1973).

REGULARITIES, KINETICS AND MECHANISM ON THE FLOCCULATION OF DISPERSE SYSTEMS BY WATER-SOLUBLE POLYMERS

A. A. Baran, I. M. Solomentseva

The colloid-chemical basis of the flocculation of disperse systems in the presence of electrically charged and uncharged water-soluble polymers is discussed. A critical survey is made of the regularities, kinetics and mechanism of the process.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ, II.

Влияние различных факторов на инфракрасные спектры бис(2-этил-гексаноата)кобальта(II)

И. ДРЕВЕНИ, О. БЕРКЕШИ, И. А. АНДОР

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 21 марта 1983 г.)

Приготовлены соли бис (2-этил-гексаноата) кобальта (II) реакцией двойного обмена при разных pH водной среды. Показано влияние условий приготовления, присутствия воды и разных количеств 2-этил-гексановой кислоты на спектры продуктов в инфракрасной и видимой областях.

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при различных соотношениях исходных реагентов, или при введении добавочного основания или кислоты в реакционную среду при синтезе бис(2-этил-гексаноата)никеля(II), инфракрасные спектры (ИКС) образующихся продуктов в значительной мере отличаются. На основании анализа полученных спектров было показано, что в области частот валентных колебаний карбонильных и карбоксилатных групп, появляются новые полосы поглощения, осложняющие ожидаемые спектры. Сделать точное отнесение этих полос к характеристическим колебаниям, объяснить причины их возникновения и частот на основании литературных или наших данных не представлялось возможным.

В данной работе сообщаем экспериментальные результаты с целью накопления систематического материала о влиянии условий синтеза и других факторов на ИКС карбоксилатов металлов переменной валентности. Объектом исследования нами избран бис(2-этил-гексаноат)кобальта(II) $(Co(oh)_2)$. При выборе лиганда мы руководствовались тем, что 2-этил-гексановая кислота $(H(oh))$ представляет собой рацемическую смесь оптических изомеров с относительно большой боковой группой и поэтому ее соли кристаллизуются с трудом. В результате этого представляется возможность получения их спектров в аморфном состоянии, т.е. без осложняющих влияний кристаллической структуры, и, вследствие их значительной растворимости, в органических растворителях. $Co(II)$ в качестве центрального катиона избран нами, частично как типичный представитель металлов переменной валентности D-поля элементов [2,3], а также потому, что по предварительным опытам оказалось, что реакцию двойного обмена удастся провести в относительно широком интервале равновесных pH среды без возникновения гетерогенности в системе.

Объекты и методы исследования

$\text{Co}(\text{eh})_2$ приготавливали реакцией двойного обмена в водном растворе эквимолекулярных количеств солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0.1 mol dm^{-3} и 2-этил-гексаноата натрия ($\text{Na}(\text{eh})$) с концентрацией 0.2 mol dm^{-3} . $\text{Na}(\text{eh})$ готовили согласно методике описанной в работе [1].

Все применяемые реактивы были аналитической степени чистоты фирмы Reanal кроме $\text{H}(\text{eh})$, которая использовалась фирмы Merck качества "zur synthese". Реакцию двойного обмена проводили при $293 \pm 2 \text{ K}$. Полученный продукт выделяли экстрагированием хлороформом (CHCl_3), который затем удалялся отгонкой в вакууме при комнатных температурах.

Применяемый в качестве растворителя для снятия спектров CHCl_3 , промывали раствором NaOH , сушили над прокаленным CaCl_2 и непосредственно перед употреблением, во избежание попадания более значительных количеств влаги, дистиллировали с применением высокоэффективного дефлегматора.

ИКС снимали на приборе MOM-2000 в кюветках с окнами из NaCl при толщине слоя 0.1 mm . В видимой области длин волн спектры снимали на приборе Zeiss Specord UV, Vis в кварцевых кюветках с толщиной слоя $1\text{--}50 \text{ mm}$. pH водных растворов определяли прецизионным прибором типа Radelkis digital pH meter OP-208 с комбинированным стеклянным электродом. Требуемые равновесные pH реакционной среды устанавливали добавками растворов HNO_3 и NaOH с концентрацией 0.1 mol dm^{-3} .

Экспериментальные данные и их обсуждение

После сливания эквимолекулярных количеств исходных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}(\text{eh})$ и завершения реакции, водная среда имела значение pH в интервале $7.15\text{--}7.30$. На *рис. 1* представлена кривая потенциометрического титрования реакционной системы. Как видно из *рис. 1*; только первоначальные добавки щелочи приводят к более заметному повышению pH. При добавлении кислоты

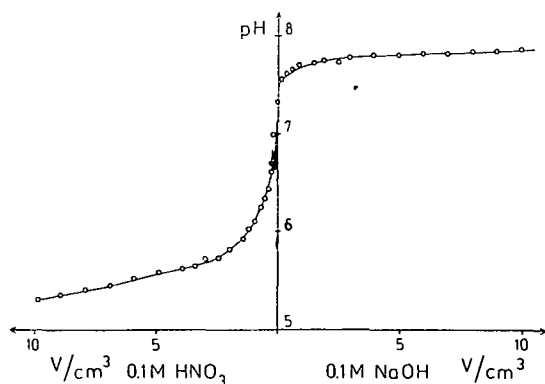


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования реакционной системы приготовления $\text{Co}(\text{eh})_2$

происходят более значительные изменения: рН среды в большей мере снижается. Признаки гетерогенности в системе в первом случае обнаруживаются выше рН=7.8, во втором — ниже 5.7.

Продукты, выделенные из реакционной среды с разными рН, после проведения описанной выше сушки, имели ИКС представленные на рис. 2. Из данных рис. 2 видно, что наиболее интенсивной полосой спектров является поглощение, находящееся в области 1605—1575 cm^{-1} , обычно отнесенное к асимметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы ($\nu_{\text{as}} \text{CO}_2^-$) [4]. Однако, если проследить за изменением вида этой полосы с повышением рН реакционной среды приготовления продуктов, то нетрудно заметить существование трех полос поглощения при 1605, 1595 и 1575 cm^{-1} . Происходящая постепенная смена относительной интенсивности указанных полос приводит к обычно называемому «сдвигу» сложной полосы. Согласно полученным данным, в соединениях $\text{Co}(\text{eh})_2$ обнаруживаются по крайней мере три, отличающихся друг от друга электронным строением, состояния группы CO_2^- . В соответствии с этим в ИКС обнаруживается также повышение волнового числа полосы поглощения, отнесенной к симметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы ($\nu_s \text{CO}_2^-$) [4], от значений 1415 cm^{-1} до 1430 cm^{-1} .

Замечательно, что в области волновых чисел, где находятся полосы поглощения карбонильной группы кислот ($\nu \text{C}=\text{O}$) в мономерном ($\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$) и димерном ($\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$) состояниях, также однозначно видно наличие серии полос при 1750, 1715 и 1690 cm^{-1} . В этой серии полос поглощения, при общем возрастании их интенсивностей с понижением рН среды приготовления продуктов, происходит увеличение относительной интенсивности более высокочастотных составляющих серии. Следовательно, в составе $\text{Co}(\text{eh})_2$ в принятых условиях их приготовления и снятия ИКС обнаруживаются кроме $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2^-$ и колебания $\nu \text{C}=\text{O}$ также в разных электронных состояниях.

В ИКС большинства исследованных продуктов не обнаруживается полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп (νOH), находящихся в связанных состояниях, в области 3500—3200 cm^{-1} . Однако, в образцах, полученных при рН среды превышающих значения 7.7, находим полосу νOH (рис. 2). В этих случаях, ввиду исключенности присутствия ошутимых количеств воды в системе, можно предположить, что диффузная полоса около 3350 cm^{-1} показывает наличие основной соли $\text{Co}(\text{OH})(\text{eh})$. Подтверждается это представление и тем, что дальнейшее повышение рН среды при

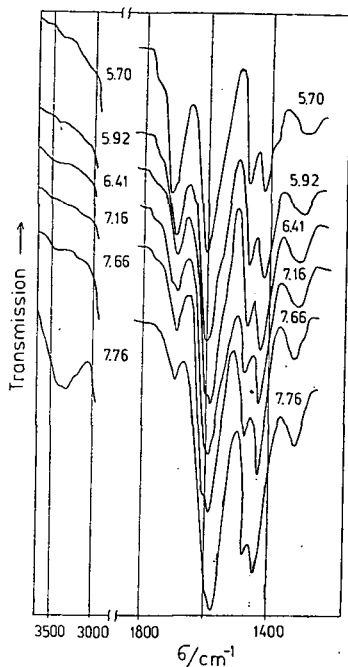


Рис. 2. ИКС продуктов в CHCl_3 , полученных реакцией двойного обмена $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}(\text{eh})$, при различных рН водной среды. Цифры на кривых соответствуют равновесным рН среды при синтезе образцов.

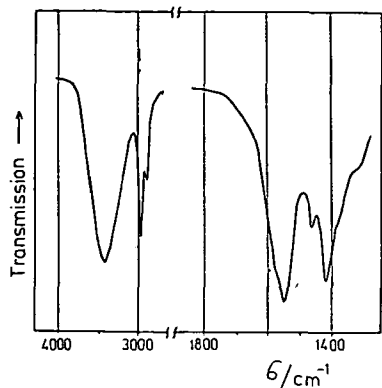


Рис. 3. ИКС образца полученного при pH среды 8.20, в КВг таблетке

имеющего $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$ при 1550 cm^{-1} [1], в образующийся при более высоких pH продукт, нет еще возможности.

Известно, что при точном определении полос поглощения металло-карбоксилатов всегда представляет определенную трудность, если в образцах может содержаться вода. На рис. 4 представлены ИКС безводного образца $\text{Co}(\text{eh})_2$, полученного при pH среды 5.70 (кривая 1) и после добавки воды в исследуемый раствор (кривая 2). Из данных рис. 4 очевидно, что в области карбонильных и карбоксилатных колебаний не произошли в спектре никакие изменения и лишь в области колебаний νOH появилась диффузная полоса.

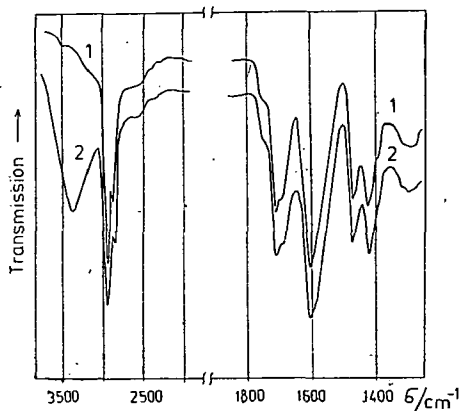


Рис. 4. ИКС образца в CHCl_3 , полученного при pH среды 5.70 — 1, с добавкой воды — 2.

синтезе до значения 8.2 приводит к образованию продукта, который выделяется в виде осадка синего цвета, не растворяющегося в CHCl_3 . ИКС такого продукта, спрессованного в таблетку с КВг, представлен на рис. 3. Как видно, в спектре наблюдается резкое повышение интенсивности полосы νOH около 3400 cm^{-1} и продолжается тенденция сдвига полосы $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$ в сторону меньших волновых чисел, найденная в ИКС при повышении pH среды образования продуктов. Определить на основании полученных данных, что повышение интенсивности более низкочастотных полос поглощения в серии $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$ происходит ли вследствие изменений в электронных конфигурациях карбоксилатных групп, или вследствие вхождения примеси $\text{Na}(\text{eh})$,

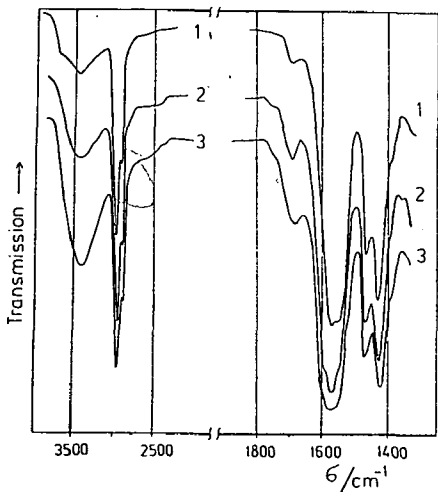


Рис. 5. ИКС образца в CHCl_3 , полученного при pH среды 7.76 — 2, с добавкой воды — 3, и после нагревания — 1

Совсем иная картина наблюдается при вариациях обработки продукта, полученного при рН среды 7.76 (рис. 5). Спектр этого образца в обезвоженном SnCl_3 представлен на кривой 2. Добавление воды в раствор (кривая 3) приводит к увеличению интенсивности полосы ν_{OH} ($\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$), расширению пика полосы $\nu_{\text{asCO}_2^-}$ ($\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$) и к снижению волнового числа $\nu_s\text{CO}_2^-$ (1420 cm^{-1}). Если из данного раствора удалить воду азеотропным выпариванием с SnCl_3 , то ИКС принимает вид представленный на кривой 1. Из этой кривой видно заметное снижение интенсивности полосы при 1690 cm^{-1} , что свидетельствует об удалении также и некоторого количества связанной кислоты. Изменяется и форма пика полосы $\nu_{\text{asCO}_2^-}$; вследствие увеличения относительной интенсивности ранее еле заметного плеча, находящегося при 1550 cm^{-1} . Необходимо отметить также, что полоса, соответствующая $\nu_s\text{CO}_2^-$ несколько смещается в коротковолновую сторону.

На рис. 6 представлены данные, показывающие изменения происходящие в ИКС суспензии образца (полученного при рН среды 8.20) в SnCl_3 , с расчета состава $\text{Co}(\text{OH})(\text{eh})$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, при добавлении возростающих количеств $\text{H}(\text{eh})$. Увеличение интенсивности характеристических полос $\nu_{\text{asCO}_2^-}$ и $\nu_s\text{CO}_2^-$ свидетельствует о повышении растворимости в SnCl_3 образующегося при добавлении $\text{H}(\text{eh})$ соединения. В области полос поглощения карбонильных колебаний наблюдаются явления, которые обнаруживались нами выше при понижении равновесных рН среды образования продуктов реакции двойного обмена.

Весьма примечательно явление, представленное на рис. 7. Если провести нагревание растворов, ИКС которых показана на рис. 6 до 330 K , то, наряду с повышением интенсивности карбоксилатных полос поглощения, наблюдает-

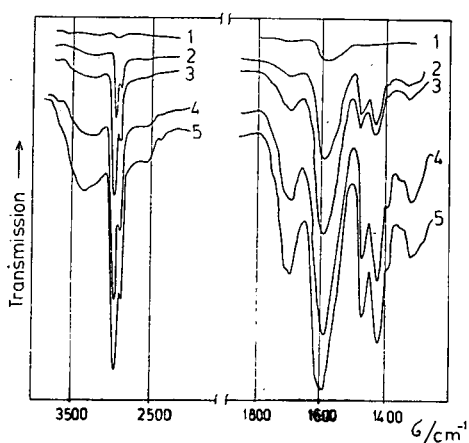


Рис. 6. ИКС образца, полученного при рН среды 8.20, в SnCl_3 с концентрацией $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ при разных концентрациях $\text{H}(\text{eh})$ (mol dm^{-3}): $5 \cdot 10^{-3}$ — 1, $5 \cdot 10^{-2}$ — 2, $1 \cdot 10^{-1}$ — 3, $2 \cdot 10^{-1}$ — 4, $3 \cdot 10^{-1}$ — 5

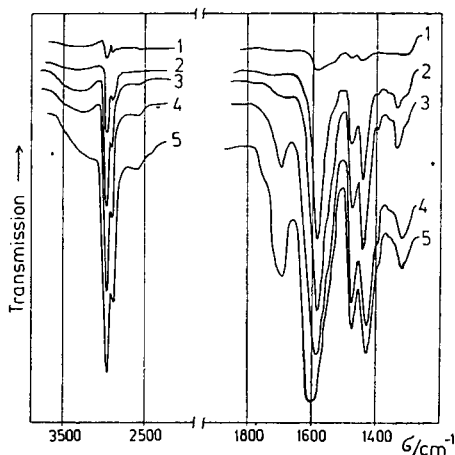


Рис. 7. ИКС образца, полученного при рН среды 8.20, в SnCl_3 с концентрацией $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ при разных концентрациях $\text{H}(\text{eh})$ (mol dm^{-3}) после нагревания до 330 K : $5 \cdot 10^{-3}$ — 1, $5 \cdot 10^{-2}$ — 2, $1 \cdot 10^{-1}$ — 3, $2 \cdot 10^{-1}$ — 4, $3 \cdot 10^{-1}$ — 5

ся также и обострение их пиков. Это явление особенно заметно у растворов, содержащих половинную и эквимолекулярную концентрации $\text{H}(\text{eh})$.

Для выяснения вопроса, что происходит при добавлении $\text{H}(\text{eh})$ к кобальтовой соли этой же кислоты, нами были сняты спектры в видимой области длин волн. На *рис. 8* представлены оптические спектры растворов образца, полученного при pH среды 7.76, в CHCl_3 с концентрацией $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, при различных количествах добавленной $\text{H}(\text{eh})$. Из данных *рис. 8* следует, что в симметрии окружения кобальта (II) происходят закономерные изменения с переходом из главным образом тетраэдрической в октаэдрическую конфигурацию [5]. Эти данные свидетельствуют о связывании молекул кислоты в координационной сфере кобальта (II), вследствие чего происходит резкое снижение молекулярного коэффициента поглощения и смена максимума поглощения от $16\,500 \text{ cm}^{-1}$ исходного раствора к $18\,600 \text{ cm}^{-1}$, при достижении концентрации $\text{H}(\text{eh})$ 0.63 mol dm^{-3} . Связывание кислоты, однако, не может быть очень сильным, поскольку, как это видно из данных *рис. 9*, карбонильная полоса, обнаруживаемая в ИКС образца (pH среды получения 7.66) исчезает после обработки хлороформового раствора водными растворами NaOH .

Таким образом, из представленных данных следует, что в ИКС исследованного карбоксилата кобальта(II) в значительной мере отражаются условия приготовления образца. Очевидно также, что продукты реакции двойного об-

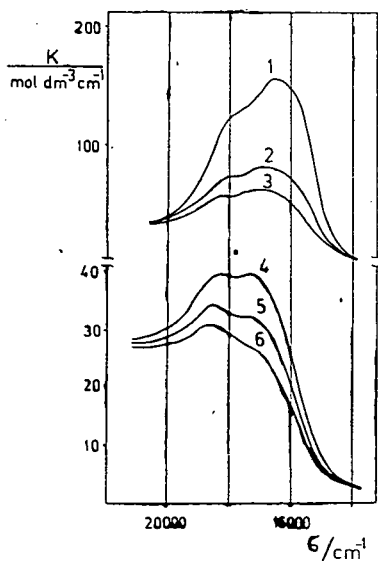


Рис. 8. Оптические спектры образца, полученного при pH среды 7.71, в CHCl_3 с концентрацией $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ при разных концентрациях $\text{H}(\text{eh})$ (mol dm^{-3}): 0 — 1, $2.5 \cdot 10^{-2}$ — 2, $5 \cdot 10^{-2}$ — 3, $3.8 \cdot 10^{-1}$ — 4, $5 \cdot 10^{-1}$ — 5, $6.3 \cdot 10^{-1}$ — 6

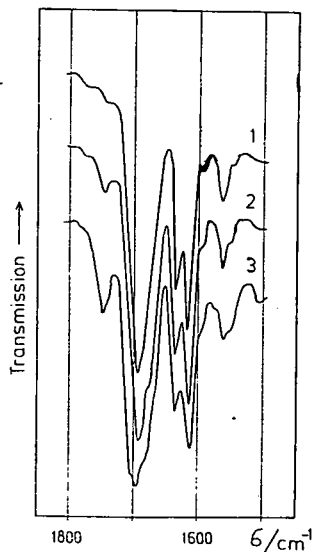


Рис. 9. ИКС образца, полученного при pH среды 7.66, в CHCl_3 после промывания раствором NaOH (в воде с концентрацией, mol dm^{-3}): 0 — 1, $5 \cdot 10^{-2}$ — 2, $1 \cdot 10^{-1}$ — 3

мена в большинстве изученных случаев не представляют собой однородный продукт. Полученные данные позволяют сделать заключение о том, что для выяснения структуры карбоксилатов различных металлов, по-видимому, весьма пригодно применение аниона такой кислоты, который представляет возможность исследования спектров в органических растворителях.

Литература

- [1] Беркеш, О., И. А. Андор: Acta phys. et Chem., Szeged, **29**, 79 (1983).
- [2] Коттон, Ф., Дж. Уилкинсон: Современная неорганическая химия, «Мир», Москва, 1969. Часть 3, с. 278.
- [3] Szabó, Z., J. Nyilasi: A szervetlen kémia alapjai (Основы неорганической химии), Műsz. Könyvkiadó, Budapest, 1981. 95 о.
- [4] Накамото, К.: Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», Москва, 1966.
- [5] Császár, J., M. Bán: Optikai szinkép, ligandumtér-elmélet, komplex szerkezet (Оптические спектры, теория поля лигандов, структура комплексов), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972. 252. о.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF METAL CARBOXYLATES II. THE EFFECTS OF DIFFERENT FACTORS ON THE IR SPECTRA OF bis (2-ethylhexanoate)Co(II)

I. Dreveni, O. Berkesi and J. A. Andor

The title compound was produced in aqueous solutions of different pH by double exchange reaction. The effects of the presence of water and different concentrations of 2-ethylhexanoic acid on the spectra of the products were demonstrated in the IR and visible regions.



ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА — ЭПОКСИДАМИН

В. И. ГАЛИБЕЙ, Ю. К. ЭПИМАХОВ

Кафедра физической химии полимеров университета им. И. И. Мечникова, Одесса

И. А. АНДОР

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 18 мая 1983 г.)

Изучена полимеризация стирола в массе, инициированная окислительно-восстановительной системой пероксид бензоила — эпоксидамин. Определены кинетические параметры процесса. Показано, что введение в систему эпоксидамина ускоряет полимеризацию стирола в массе, инициированную пероксидом бензоила.

Окислительно-восстановительные системы диацильные пероксиды — третичные амины являются активными инициирующими системами при полимеризации виниловых мономеров [1]. Эпоксидные соединения широко применяются для модификации полимеров с целью повышения их прочности, теплостойкости, адгезии к различным материалам [2]. По строению эпоксидамин (ЕА) близок к диметиланилину, соединению широко используемому в качестве аминной компоненты инициирующей окислительно-восстановительной системы. Поэтому можно ожидать, что ЕА будет активировать процесс полимеризации, инициированной пероксидом бензоила (РВ).

Целью настоящей работы является изучение кинетики полимеризации стирола в массе, инициированной РВ в присутствии ЕА.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. В свежеперегретом в атмосфере аргона стироле готовили исходные растворы РВ и ЕА. Смешиванием рассчитанных количеств растворов РВ, ЕА и мономера готовили растворы заданной концентрации. Концентрацию компонентов инициирующей системы варьировали в пределах $100\text{--}5\text{ mol/m}^3$. Взвешенные дилатометры сразу же заполняли раствором исследуемой концентрации, снова взвешивали и помещали в термостат для полимеризации. Полимеризацию проводили при $348 \pm 0.1\text{ K}$. Скорость полимеризации (V_{pol}) рассчитывали для начальной стадии процесса по тангенсу угла наклона кривых глубина полимеризации — время. Константу инициирования (k_{in}) рассчитывали из данных V_{pol} и значений $k_p/k_t^{1/2}$ по уравнению:

$$k_{\text{in}} = \frac{k_t V_{\text{pol}}^2}{k_p^2 C_M^2 C_{\text{PB}}^{2n} C_{\text{EA}}^{2m}}$$

где: n и m — порядок V_{pol} по PB и EA , соответственно. Значение $k_p/k_t^{1/2}$ взято из работы [3], для температуры 348 К оно равно $9.33 \cdot 10^{-4} \text{ (m}^3/\text{mol s)}^{1/2}$.

Из данных *рис. 1* следует, что введение в систему EA и увеличение его концентрации приводит к увеличению начальной V_{pol} . Наблюдаемое замедление V_{pol} , наступающее на сравнительно небольшой глубине превращения мономера в полимер, вызвано быстрым расходом PB под воздействием EA . Зависимость начальной V_{pol} от концентрации одного из компонентов инициирующей системы, при постоянной концентрации другого, представлены на *рис. 2* и *3*.

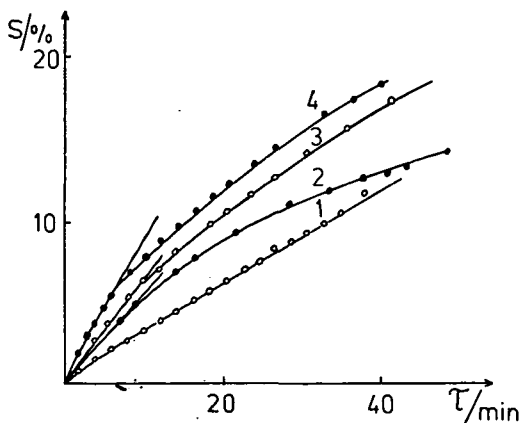


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации ($S\%$) от времени (τ) при температуре 348 К
 $C_{EA} \text{ mol/m}^3$: 1 — 0, 2 — 50, 3 — 75, 4 — 100.
 $C_{PB} \text{ mol/m}^3$: 1-4 — 100.

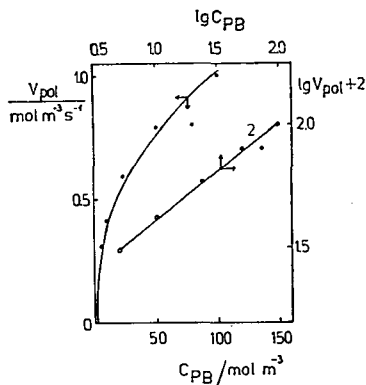


Рис. 2. Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной системой $PB-EA$, при температуре 348 К. 1 — зависимость V_{pol} от C_{PB} при постоянной $C_{EA} = 100 \text{ mol/m}^3$; 2 — определение порядка V_{pol} по PB .

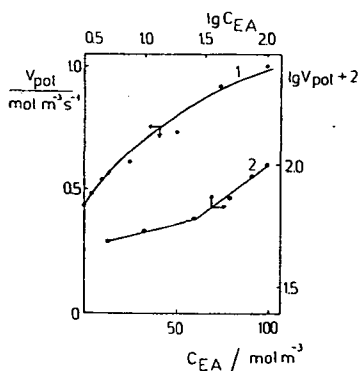


Рис. 3. Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной системой $PB-EA$, при температуре 348 К. 1 — зависимость V_{pol} от C_{EA} при постоянной $C_{PB} = 100 \text{ mol/m}^3$; 2 — определение порядка V_{pol} по EA .

Кинетическая картина полимеризации стирола, инициированной системой $PB-EA$ имеет аналогичный характер кинетике полимеризации стирола, инициированной системой PB — диметиланилин [4].

С целью расчета кинетических параметров процесса были определены порядки реакции полимеризации по PB и EA . Порядок V_{pol} по PB оказался постоянным во всем исследованном концентрационном интервале (*рис. 2*) и равным 0.4. Порядок V_{pol} по EA был равным 0.4 только в концентрационном интервале 100—25 mol/m^3 (*рис. 3*); при более низкой концентрации EA порядок реакции уменьшается.

Таблица

Кинетические параметры полимеризации стирола, иницированной системой
PB — *EA*. Температура 348 К.

C_{PB} mol/m ³	C_{EA} mol/m ³	$V_{pol} \cdot 10^3$ mol/m ³ s	$V_{in} \cdot 10^3$ mol/m ³ s	$k_{in} \cdot 10^5$ m ² ·4/mol ^{0.8} s
100	100	103.0	18.0	1.1
100	75	92.0	14.3	1.1
100	50	72.8	9.0	1.0
100	25	60.8	6.3	1.2
100	10	53.6	4.9	—
100	5	48.4	4.0	—
ср. 1.1				
100	100	103.0	18.0	1.1
75	100	80.3	10.9	0.9
50	100	79.3	10.6	1.1
25	100	59.1	5.9	1.1
10	100	41.9	3.0	1.2
5	100	30.9	1.6	1.1
ср. 1.1				
100	0	43.9	3.3	$3.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Численные значения V_{pol} , скорости иницирования (V_{in}) и k_{in} в зависимости от концентрации компонентов иницирующей системы приведены в таблице. Как видно из таблицы, введение *EA* в систему приводит к значительному увеличению V_{pol} и V_{in} по сравнению со скоростями соответствующих процессов при полимеризации, иницированной только *PB*.

Таким образом, эпоксидамин, подобно диметиланилину, приводит к ускорению полимеризации стирола, иницированной *PB*, и может быть рекомендован в качестве эффективного активатора полимеризации стирола в массе.

Литература

- [1] Долгопоск, Б. А., Е. И. Тинякова: Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», Москва, 1972. с. 240.
- [2] Кабанов, В. А. (гл. ред.): Энциклопедия полимеров, т. 3., «Сов. энциклопедия», Москва, 1977. с. 1152.
- [3] Багдасарьян, Х. С.: Теория радикальной полимеризации, «Наука», Москва, 1966, с. 300.
- [4] Галибей, В. И., И. С. Волошановский, Ю. К. Эпимахов: Высокомолек. соед., 24 Б, 602 (1982).

STUDY OF BENZOYL PEROXIDE — EPOXIDE AMINE-INITIATED POLYMERIZATION OF STYRENE

V. I. Galibey, Yu. K. Epimachov, J. A. Andor

The benzoyl peroxide — epoxide amine-initiated polymerization of styrene was investigated and the kinetic parameters of the polymerization were determined. It was shown that the presence of epoxide amine in the polymerization system considerably increases the bulk polymerization of styrene.



INVESTIGATION OF CRUDE OIL-WATER EMULSIONS. IN PRESENCE OF NON-IONIC SURFACTANTS, I.

Behaviour of emulsions at room temperature and in ion-free systems

By

B. FELIÁN, J. BALÁZS*, I. LAKATOS

Chemical Research Laboratory of Mining, Hungarian Academy of Sciences,
Miskolc-Egyetemváros, P.O. Box 2, Hungary

(Received 8th March, 1983)

The investigations were aimed at determination of the emulsion-forming ability of surface-active agents suitable for oil displacement, and within this, the effects of the type and relative quantity of the tensides and of the phase ratio on the properties of the emulsions. Crude oil was used, with 4-ethoxy-nonylphenolsulphonate as the anionic tenside, and nonylphenols with different ethoxy group numbers as the non-ionic ones.

From the experimental results it was concluded that stable and high-viscosity oil-external emulsions were formed in the system free of tensides. With increasing concentration of surfactants having low HLB values, the plastic viscosity of the emulsions decreased, while at a characteristic concentration phase inversion took place. With tensides having high HLB values, similar changes in rheological properties occurred, but phase inversion was not observed. This anomalous behaviour of the emulsions is attributed to the interaction of the synthetic and natural surface-active agents present in the crude oil.

Introduction

During the application of conventional and enhanced oil recovery methods, the formation of emulsions often takes place [1]. Emulsions are usually formed under the mechanical effect of flow, by the oil entering the well and by the layer body. The dispersion effect is enhanced by the gas likewise entering the well and by the flow through the jets regulating the well's output. However, the stability and rheological characteristics of the resulting emulsions are determined not by the circumstances of primary emulsification, but rather by the chemical composition of the oil produced [2]. Water, gas, polymer or tenside solutions injected into the layer during the secondary and tertiary oil recovery also contribute to the probability of emulsification. The emulsions thus formed can influence the efficiency of oil recovery considerably. From this point of view, the nature, drop size, drop-size distribution, stability and rheological characteristics of emulsions are of decisive importance [3].

If the emulsified drops are small in size and the emulsion has high drop and distribution constancies, the recovery will not be influenced essentially, but the separation of the oil from the water will be difficult [4]. On the other hand, if the drop

* Department of Colloid Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary.

size is comparable with that of the pores, the drops will move along at a rate considerably lower than that of the displacing fluid, thereby hampering the control of mobility. Emulsified drops may even be resident in narrow pores, resulting in such cases in a plug effect and a reduction to zero flow rate along this section [5].

General scope of investigation — application of surfactants in enhanced oil recovery

The surfactants applied during tertiary recovery can be stabilizers of emulsion formation. However, the utilization of surfactants to increase oil recovery is not a novel technique. As early as in 1929, DE GROOT [6] applied for a patent on the use of a water-surfactant system to increase oil recovery, and HOLBROOK [7] had surface-active substances of various chemical compositions, both non-ionic and ionic ones, patented for the same purpose.

In selecting the surfactant to be used, one has to take into account its emulsifying effect on water, the nature of the emulsion formed, and its stability and rheological properties. In the literature a great number of data have been published on the effects of surfactants as emulsifiers on emulsion properties, but the investigations were carried out mainly with model substances. BANCROFT [8], in 1913, found that the nature of the emulsion is determined in a decisive manner by the emulsifying agent, and that the phase in which the emulsifier is more readily dissolved will be the dispersion medium.

A practical aid for selecting the most suitable emulsifying agent is provided by the HLB scale, proposed for non-ionic surfactants by GRIFFIN [9] and further developed by DAVIES [10].

The HLB value of non-ionic surfactants may be influenced by several factors. According to SHINODA [11], the HLB value depends on the nature of the oil phase and on the additional agents dissolved in the water and the oil, a further important role being played by temperature, as this basically affects the interaction between the hydrophilic portion of the emulsifier and the water, as well as that between its lipophilic portion and the oil. MARSZALL [12] proposes that the HLB value varies with temperature, entailing as a result a change in the cloud-point of the tenside as well, which is manifested at different temperatures as a function of the solvent and the dissolved materials. Consequently, the emulsions stabilized with non-ionic emulsifiers are of *o/w* (oil in water) type at lower temperatures, and of *w/o* (water in oil) type at higher temperatures. The temperature at which inversion occurs is the phase inversion temperature (PIT), where the hydrophilic and lipophilic properties of the tenside are just in equilibrium [13].

As pointed out by SHERMAN et al. [14], the nature of an emulsion depends not only on the quality of the emulsifier, but on its relative amount as well. With emulsions having a high oil content, a low emulsifier concentration gives rise to an emulsion of *w/o* type, while emulsions of *o/w* type are formed at relatively high emulsifier concentrations. At the same time, a type of non-ionic tenside exists which lends itself to the preparation of variants having quite different HLB values, but the emulsions stabilized by them are always of *o/w* type. Such an application of the HLB system becomes questionable when mixtures of emulsifying agents are used to evaluate the nature of emulsions.

The rheological properties of emulsions depend on the viscosities of the disper-

sion medium and the dispersed portion, the volumetric concentration of the latter, the quality and quantity of the emulsifying agent, and the degree of dispersity [15]. Emulsions also differ greatly in their rheological properties, depending on which of the phases making up the emulsion represent the dispersion medium and the dispersed portion, respectively. Attempts have been made to describe the relationship between the viscosity of the emulsion and the volumetric fraction of the dispersed portion by various power functions, but none of the published relationships may be regarded as having absolute validity [15, 16, 17].

RICHARDSON [18] and JOHN [19] have considered the relationships between the drop size and drop-size distribution and the rheological characteristics.

The effects of the quality and quantity of emulsifiers on the viscosity and the phase inversion temperatures of emulsions were studied in detail by SHERMAN [16]. *Inter alia* it was concluded that the relative quantity of tenside influences the rheological properties of emulsions to a considerable extent if the volumetric ratio of the emulsion is over 0.5. However, the phase inversion temperature always changes with the tenside concentration, and in the vicinity of PIT the viscosity exhibits a maximum.

In the literature, mainly the properties of emulsions prepared from model materials are dealt with. These research data cannot be adapted unconditionally to emulsions prepared directly from crude oil and water or aqueous solutions of tensides. For this reason, we set out to investigate in detail the factors influencing the properties of emulsions prepared by using crude oil. In this paper the relationships between the phase ratio, the quantity and quality of surface-active materials dissolved in the aqueous phase of the emulsions and the nature and the rheological properties of the emulsions are discussed.

Experimental

Materials

A crude oil from the Algyó-2 well was used as the oil phase of the emulsions, and distilled water and aqueous tenside solution, respectively, served as the aqueous phase. The tensides applied were nonylphenol — ethylene oxide adducts (NPE_x) of non-ionic character, made by the Dow Chemical Company, in which the number of ethylene oxide groups varied between 8 and 40. The anionic tenside (A) was a derivative of 4-ethoxynonylphenol, in sulphonated form, made by Servo Chemische Fabrik. The HLB values for the tensides were calculated by the DAVIES formula [10] and their critical micellar concentrations were determined from the surface tensions of solutions, measured with a Du Noüy tensiometer. These data are listed in Table I.

Methods

The emulsions were always prepared by the same method. The tenside was dissolved in the aqueous phase and dispersed. Upon mixing of the oil and aqueous phases, the

Table I
HLB and c.m.c. values of emulsifiers

Symbol of emulsifier	HLB	c.m.c. 10 ⁻⁴ mol
NPE ₈	3.8	0.78
NPE ₁₀	4.5	0.67
NPE ₁₆	6.1	1.00
NPE ₂₀	7.8	1.66
NPE ₃₀	11.1	2.29
NPE ₄₀	14.4	2.24
A	—	1.63

system was stirred for 10 minutes under thermostating at 298 K, using a UNIPAN type 309 homogenizer operating at 2800 rpm.

The nature of an emulsion was determined by the dilution test, but this could also be decided upon on the basis of the colour of the emulsion.

A RHEOTEST-2 rheoviscometer and an S1 measuring system were used in the rheological studies. The shear rate (D) was varied in 12 steps within a range of 1.5 and 656 s^{-1} . The shear stress (τ) varied between 0 and 230 Pa. The legs of flow curves obtained with both increasing and decreasing shear rate values were determined. The Bingham yield value (τ_B) was obtained from the intercept of the final linear section of the flow curve. The plastic viscosity (η_{pl}) was calculated from the slope of the straight line, *via* the following relationship:

$$\eta_{pl} = \frac{\tau_{max} - \tau_B}{D_{max}}$$

where D_{max} = max. shear rate

τ_{max} = shear stress measured at D_{max}

τ_B = Bingham yield value.

Results and discussion

In the first stage of the research program emulsions with different phase ratios were prepared, using Algyő-2 oil and distilled water. The kinetic stability of samples prepared without emulsifier proved surprisingly high, with no dispersion medium or dispersed part separating from the system even at room temperature and after a standing time of one week. For each water-oil ratio (WOR), the stable emulsions were oil-external ones. If the quantity of water as dispersed portion exceeded 80 per cent, then the stability of the emulsion was reduced considerably. No stable water-external emulsion could be prepared without tenside.

Figure 1 shows the equilibrium flow curves for oil-external emulsions with different phase ratios, obtained with increasing shear rate.

It is obvious from Fig. 1 that, from a rheological point of view, the emulsions with a low water content are pseudoplastic systems, while those having a high water content are plastic ones having a definite yield value.

The plastic viscosity of the emulsions increases rapidly with the relative amount of water dispersed in the oil phase. This is illustrated by the experimental data relating to the *w/o* emulsions in Fig. 2.

In addition to this, Fig. 2 gives a comparison of the changes in the plastic viscosities of the *w/o* and *o/w* emulsions with the phase ratio. The *o/w* emulsions were prepared by using a non-ionic tenside, NPE₃₀. It may be stated on the basis of Fig. 2 that with the increase of the water content of the emulsion the plastic viscosity increases sharply in the case of the *w/o* emulsions, and decreases rapidly in the case of the *o/w* emulsions. Essentially the same can be concluded in connection with the Bingham yield values of the systems. The nature of the emulsions, *i.e.* whether the dispersion medium consists of oil or water, is of basic importance from the aspect of oil displacement.

The complete flow curves for tenside-free water-crude emulsions prepared with different phase ratios are demonstrated in Fig. 3.

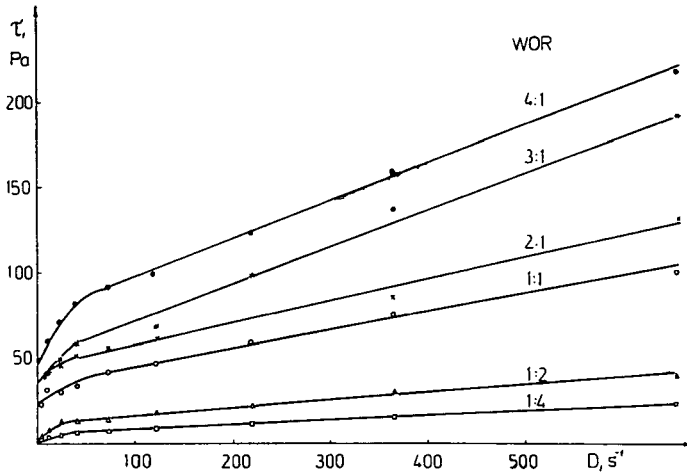


Fig. 1. Flow curves of oil-external emulsions prepared from Algyδ-2 crude and distilled water at different water-oil ratios

It is seen from Fig. 3 that the flow curves obtained with increasing and with decreasing shear rates do not agree. The curve measured with increasing shear rate always lies above the curve obtained with a decreasing shear rate. If the system is investigated using the same shear rate, then shearing results in a structure degradation, and hence a reduction of shear stress takes place. In our experience, after an appropriate period of repose the initial shear stress values are regained by the system, and thus the coherent structure is rebuilt. This, however, points unequivocally to the phenomenon of thixotropy. If the hysteresis loop area is accepted as a measure of the thixotropy, then it may be stated that the extent of thixotropy (parallel with the plastic viscosity and the Bingham yield value) gradually increases with the increasing volumetric fraction of the dispersed portion.

Further, it was studied how the nature and rheological properties of the emulsions prepared from Algyδ-2 oil are affected by the quantity and quality of the emulsifiers dissolved in the water. During the experiments the phase ratio was always 1:1. Each of the emulsifiers listed in Table I, even when used in small quantities, reduces the viscosity and structural strength of the emulsions to a considerable degree; however, up to a characteristic tenside concentration, the emulsions always have a *w/o* character. No serious deviation of the flow curves may be observed from those given in Fig. 1, but the plastic character reduces as the quantity of tenside increases, and the majority of the systems become pseudoplastic ones. Formation

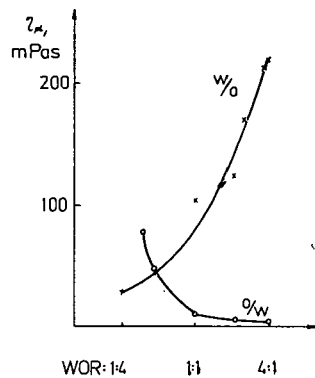


Fig. 2. Plastic viscosities of an oil-external emulsion made from Algyδ-2 crude oil and distilled water, and a water-external emulsion prepared from crude oil and 3.5% NPE₃₀ plotted as a function of the water-oil ratio

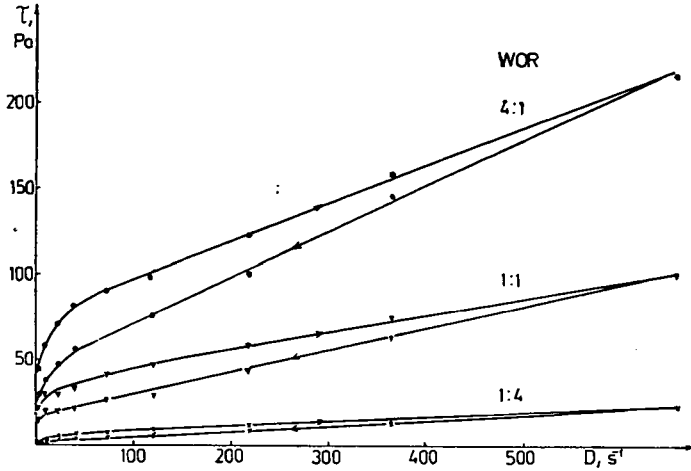


Fig. 3. Flow curves of Algyó-2 oil distilled water emulsions at different water-oil ratios

of stable oil-external emulsions is therefore an unfavourable phenomenon as far as the oil recovery is concerned.

The use of non-ionic tensides having relatively few ethylene oxide units with small HLB values and anionic tensides in a certain well determined quantity always gives reproducible emulsions of *o/w* type.

As concerns the rheological properties, the *o/w* emulsions prepared with a phase ratio of 1:1 show only low pseudoplasticity, with a minimum plastic viscosity, which changes only slightly with the increase in the quantity of emulsifier. This is illustrated by the experimental data in Figs. 4–8, where the plastic viscosity of the emulsion is plotted as a function of the emulsifier concentration.

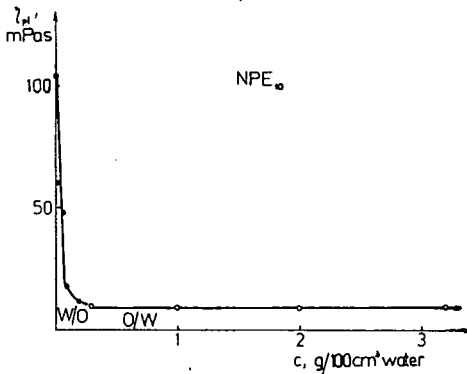


Fig. 4. Plastic viscosity of emulsions stabilized by NPE_{10} vs. tenside concentration (WOR=1:1)

In Fig. 4, the plastic viscosity of an emulsion prepared with NPE_{10} is plotted as a function of the emulsifier concentration. It can be stated that up to an emulsifier content of 0.2% the emulsion always has a *w/o* character. If the emulsion is prepared using an emulsifier quantity greater than this,

an emulsion of *o/w* type results. The amount of tenside required to produce an *o/w* emulsion gradually increases with increasing ethylene oxide content and HLB value of the tenside. Of the non-ionic tenside NPE_{15} (Fig. 5), 0.7% is needed (at a phase ratio of 1:1) to bring about an *o/w* emulsion using Algyó-2 oil, while of the emulsifier containing 20 ethylene oxide units (Fig. 6), as much

as 2.6% is needed. If a tenside containing 30 or 40 ethylene oxide units is used (Fig. 7), then, in the concentration range investigated, we always obtain a *w/o* emulsion.

These experimental results seem to contradict the generally known and published findings relating to emulsions and non-ionic emulsifiers, respectively [15—16], according to which emulsions of *w/o* type are stabilized primarily by emulsifiers with small HLB values, and those of *o/w* type are stabilized by emulsifiers having large HLB values. However, there are also references in the literature [14, 17—18] that call attention to the contradiction between the HLB value and the emulsifying ability, namely that the emulsion type may also vary with the relative amount of emulsifier. These statements, of course, relate only to emulsions produced from pure, single-component phases. In our instance, however, the Algyő-2 crude is a mixture of

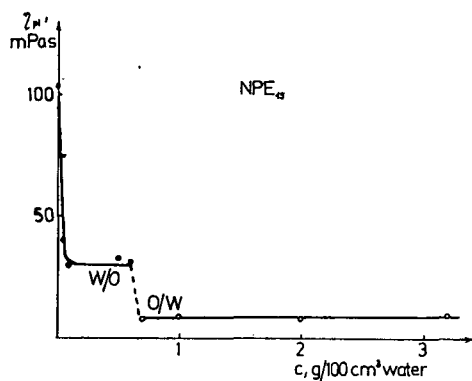


Fig. 5. Plastic viscosity of emulsions stabilized by NPE₁₅ vs. tenside concentration (WOR = 1:1)

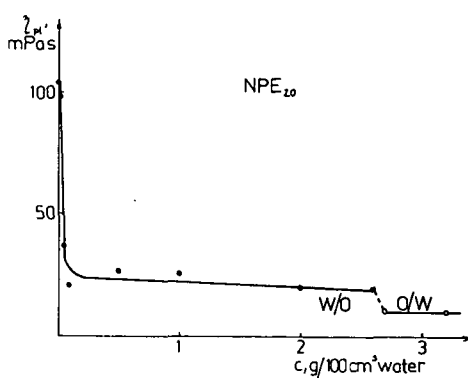


Fig. 6. Plastic viscosity of emulsions stabilized by NPE₂₀ vs. tenside concentration (WOR = 1:1)

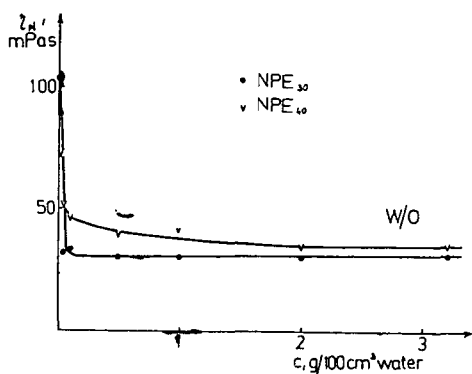


Fig. 7. Plastic viscosity of emulsions stabilized by NPE₃₀ or NPE₄₀ vs. tenside concentration (WOR = 1:1)

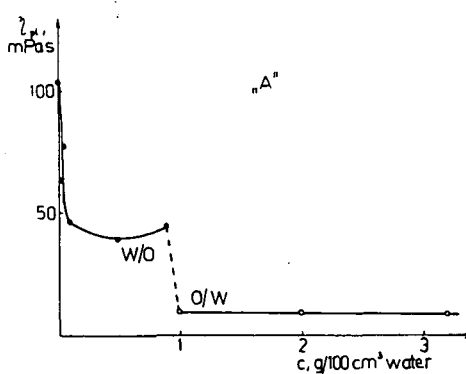


Fig. 8. Plastic viscosity of emulsions stabilized by anionic emulsifier (A) vs. tenside concentration (WOR = 1:1)

hydrocarbons of different compositions and structures. The interaction between the tenside and crude components, not easily amenable to quantitative treatment, may account for the fact that emulsions of *w/o* and *o/w* type alike can be prepared with a given tenside, depending on its relative quantity. Likewise attributable to this is the fact that a stable *o/w* emulsion is formed by a tenside with a low ethylene oxide number and a small HLB value (Table I), which stabilizes mainly *w/o* emulsions if pure components are used. As concerns the tensides with large HLB values generally known as *o/w* emulsifiers, they stabilize only *w/o* emulsions if Algyó-2 oil is used (Fig. 7).

The anionic tenside investigated exerts an emulsifying effect similar to that of the non-ionic ones having small HLB values (Fig. 8). When used in small quantities, it reduces the plastic viscosity of the oil-external emulsions; in a considerable concentration range, no change in viscosity occurs, yet the emulsions are still unmistakably of *w/o* type. From a well-defined emulsifier quantity (0.9%) onward, the emulsions having a phase ratio 1:1 and prepared with Algyó-2 oil are always water-external ones.

In the series of tests illustrated in Figs. 4—8, the effects of the quality and quantity of the emulsifier on the type of the emulsion were investigated; in the experiments the phase ratio of 1:1 was left unchanged. It seemed advisable to investigate the effects of the phase ratio on the type and plastic viscosity of the emulsions for the same emulsifier quantity. In the series of tests shown in Fig. 9, the emulsifier concentration was 0.1%.

On the basis of the results summarized in Fig. 9, it may be stated that, when a tenside having a small ethylene oxide number and a small HLB value (NPE₁₀) is used, the change in the emulsion type takes place at a larger oil content than in the case of a tenside of large HLB value (NPE₃₀). The anionic tenside investigated occupies an intermediate position between the two non-ionic emulsifiers. It is also obvious from the Figure that the plastic viscosities of oil-external emulsions prepared by using tensides having the same phase ratio but a different ethylene oxide number show great differences. The difference is especially great in the case of phase ratios near the phase reversal. The plastic viscosity of an emulsion prepared with NPE₃₀ tenside is about

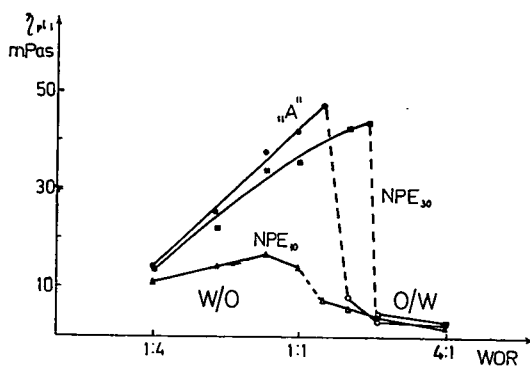


Fig. 9. Plastic viscosity of emulsions stabilized by different emulsifiers plotted as a function of phase ratio (Concentration of emulsifier: 0.1 g/100 cm³ emulsion)

three times as much as it would be if the same quantity of NPE₁₀ emulsifier was used. At the same time, the plastic viscosities of the water-external emulsions agree with one another to a good approximation.

If, in the case of a given emulsifier quality, the effects of its quantity on the plastic viscosity and the type of the emulsion are investigated (Fig. 10), it may be stated that the plastic viscosity of an emulsion decreases as the emulsifier concentration increases. If larger quantities of emulsifier are used, the phase inversion will take place at lower water contents, and hence water-external emulsions will result.

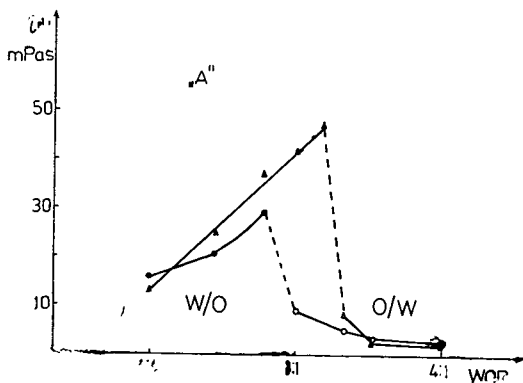


Fig. 10. Plastic viscosity of emulsions stabilized by anionic surfactant at different concentrations
 ▲ 0.1 g/100 cm³ emulsion, ● 1.0 g/100 cm³ emulsion

References

- [1] Bansal, V. K., Shah, D. O.: Micellar Solutions for Improved Oil Recovery, in "Micellization, Solubilization and Microemulsions", ed. Mittal, K. L., Plenum Press, New York (1977).
- [2] Gráf, L.: Olajbányászati kémia, Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó, Budapest (1951).
- [3] Shah, D. O.: Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery, Plenum Press, New York (1981).
- [4] Larson, R. G., H. T. Davis, L. E. Scriven: J. Pet. Tech. **34**, 243 (1982).
- [5] McAuliffe, C. D.: J. Pet. Tech., **25**, 727 (1973).
- [6] De Groot, M.: US Patent, No 1, 823 439 (1929).
 US Patent, No 1, 823 440 (1930).
- [7] Holbrook, O. C.: US Patent, No 3, 006 411 (1958).
- [8] Bancroft, W. D.: J. Phys. Chem. **17**, 514 (1913), **19**, 275 (1915).
- [9] Griffin, W. C.: J. Soc. Cosmetic Chemists, **1**, 311 (1949), **5**, 249 (1954).
- [10] Davies, J. T.: Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Activity **1**, 409 (1957).
- [11] Shinoda, K.: Proc. 5th Int. Congr. Surf. Activity **2**, 275 (1969).
- [12] Marszall, L.: J. Colloid Interface Sci. **60**, 570 (1977).
- [13] Shinoda, K., H. Sagitani: J. Colloid Interface Sci. **64**, 68 (1978).
- [14] Boyd, J., C. Parkinson, P. Sherman: J. Colloid Interface Sci. **41**, 359 (1972).
- [15] Becher, P.: Emulziók, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1965).
- [16] Sherman, P.: Emulsion Science, Academic Press, London and New York (1968).
- [17] Sherman, P.: Rheology of Emulsion, Pergamon Press, London (1963).
- [18] Richardson, E. G.: J. Colloid Sci. **5**, 404 (1950), **8**, 367 (1953).
- [19] John, K.: Chem.-Ing. Tech., **44**, 622 (1972).

ИЗУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ СЫРОЙ НЕФТЫ В ПРИСУТСТВИИ
НЕИОННЫХ ДЕТЕРГЕНТОВ, I.

Б. Фелиан, Я. Балаж, И. Лакатош

Исследование предпринято с целью установления эмульгирующих свойств поверхностно-активных веществ пригодных для вытеснения сырой нефти из недр. В связи с этим, выяснение влияние типа и относительного содержания детергента, а также соотношения фаз на свойства эмульсий. Использовались 4-этокси-нонилфенол-сульфонат в качестве анионного и нонилфенолы, с разным количеством этокси групп, в качестве неионных поверхностноактивных веществ.

Information for Contributors

1. Manuscripts should be submitted to Prof. Pál Fejes, Institute of Applied Chemistry, József Attila University, Szeged, Rerrich tér 1, Hungary, H-6720.
2. The manuscripts must not exceed in any case 32 pages (Figures, legends, Tables and Summary included). Manuscripts should be submitted in duplicate.
3. The format of the text: A/4, double spaced, 25 lines per page and 50 characters per line. Title: all capital characters; underlined twice. Subtitle(s) should be written in new line(s) in normal writing, underlined also twice, first characters: capital. (See the following example).

STEREOCHEMICAL STUDIES

Studies on Cyclic-2-Hydroxycarboxylic Acids

By

PÁL KISS

Research Institute for Industrial Chemistry, Budapest
(Received.....)

4. After these comes the summary, which is followed by the text proper. If the parts of the paper are separated by secondary titles like: Introduction. Experimental etc., the following rule holds: secondary titles of equal rank are to be written in new lines, the first word with capital letter, otherwise running text underlined once.

Example:

Introduction

Experimental part

5. The names of the authors in the running text are written in capital letters. Exceptions are the names in connection with scientific instruments, etc. where only the first letter should be capital.
6. Citations in the text with reference to selected literature at the end of the paper are to be made with squared brackets, like: [5], [4, 9], [4—9].
7. To make printing easier, mathematical formulas are to be simplified as much as possible. Reference to mathematical equations is made by numbers in parenthesis, like: (16).
8. Tables should be typen on separate pages. Please supply numbers and titles for all tables (Numbering occurs with Roman numerals: Table I).

Throughout the whole text the IUPAC nomenclature should be used.

Insert of Tables in the text will be indicated at the appropriate place of the margin, like this: Table I.

9. Figures must be drawn clearly with Chinese ink on oily drawing paper, the thickness of lines as well as size of letters and symbols should be selected with care, the minimum size is nearly 0.3 cm.

The maximum width of Figures is 24 cm, however, Figures of width equal or less than 12 cm are preferred.

Please, use upright on the Figures.

In the case of real numbers points are used instead of commas.

The place of Figures in the text is indicated on the margin like this: Figure 13.

Please supply legends for all figures and compile these on separate sheets. Indicate only the number of the Figures in the original drawing, for this purpose use blue pencil.

10. Literature will be given under the heading References, like this: (on a separate sheet at the end of the manuscript)

[1] Allinger, N. L.; M. T. Tribble: J. Phys. Chem. 33, 1565 (1976).

[2] Abraham, J. K., H. S. Hoover: Principles of Competitive Oxidation. Mc Graw-Hill, New York, 1977, p. 133.

INDEX

<i>M. I. Török</i> : Effect of Non-Uniform Layer Thickness on the Interference Structure of Optical Transmittance	103
<i>I. Gryczynski, J. Czajko, S. Paszyc and B. Skalski</i> : Absorption and Fluorescence Spectra of Y_4 -Base in Binary Solvents	113
<i>I. Sánta, J. Hebling and L. Kozma</i> : Narrow Band N_2 Laser System with Variable Wavelength in the Vicinity 337.1 nm	117
<i>B. Németh, É. Varga, L. Kozma and I. Sánta</i> : Determination of the Raman Scattering Cross Section of Water by Comparing it with the Fluorescence of Aqueous Dye Solutions; Quantitative Determination of "Traces" by Using Raman Scattering as an Internal Standard	121
<i>J. Császár</i> : Transformation of Ni[HSAL—N-Alkyl] ₂ Complexes in the Presence of Ammonium Salts	129
<i>J. Császár</i> : Spectra and Molecular Conformations of Aromatic Schiff Bases	133
<i>J. Császár</i> : Spectroscopic Study of Reduction Products of Aromatic Schiff Bases and their Copper Complexes	139
<i>J. Gronowska, A. Dzielendziak and J. Heldt</i> : 9-Acetoxyanthracene Derivatives. Part IX. Syntheses and Spectral Investigations of 9-Acetoxy-10-(Acetoxyhalogenophenyl)-Anthracenes	145
<i>Á. Rauscher, L. Völgyesi, L. Sántha and L. Toman</i> : Inhibition of Corrosion of Carbon Steel by an Amine Base Polycondensation Product in an Acid Solutions	157
<i>D. L. Rakhmankulov, V. V. Zorin, O. G. Sapiev, S. S. Zlotskii and M. Bartók</i> : Homolytic Addition of Acetals to Carbon-Carbon Multiple Bonds	165
<i>R. A. Karakhanov, M. R. Skurko, O. M. Ramazanov, E. A. Kantor, M. Bartók and I. Bucsi</i> : Transformation of Tetrahydrofurfural Acetals with Superacids (in Russian)	181
<i>M. Tóth, L. Baláspiri, T. Balázs, K. Kovács and F. A. László</i> : Synthesis of Desglycinamide-Vasopressin Analogues	187
<i>A. A. Baran, I. M. Sholomentseva</i> : Regularities, Kinetics and Mechanism in the Flocculation of Disperse Systems of Water-Soluble Polymers (in Russian)	193
<i>I. Dreveni, O. Berkesi and J. A. Andor</i> : Synthesis, Structure and Properties of Metal Carboxylates II. The Effects of Different Factors on the IR Spectra of Bis(2-Ethylhexanoate) Co(II) (in Russian)	211
<i>V. Galibey, Yu. K. Epimachov, J. A. Andor</i> : Study of Benzoylperoxide-Epoxyamine-Initiated Polymerization of Styrene (in Russian)	219
<i>B. Felián, J. Balázs and I. Lakatos</i> : Investigation of Crude Oil-Water Emulsions in the Presence of Non-Ionic Surfactants, I. Behaviour of Emulsions at Room Temperature and in Ion-Free Systems	223

A kiadásért felelős: Dr. Bartók Mihály
1983

A kézirat nyomdába érkezett 1983. június 14. Megjelenés 1984. január
Példányszám: 550. Ábrák száma: 64. Terjedelem: 11,55 (A/5) ív

Készült monószedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—50/A szabványok szerint
83-2765 — Szegedi Nyomda — F. v.: Dobó József igazgató